

ІВАНО-ФРАНКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
НАФТИ І ГАЗУ

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ПРИСЯЖНЮК ПАВЛО МИКОЛАЙОВИЧ**

УДК 621.791.92.04

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**НАУКОВІ ОСНОВИ ФОРМУВАННЯ ЗНОСОУДАРОТРИВКИХ ПОКРИТТІВ  
СИСТЕМИ «ВИСОКОМАРГАНЦЕВА СТАЛЬ – ТУГОПЛАВКІ СПОЛУКИ»  
ЕЛЕКТРОДУГОВИМ НАПЛАВЛЕННЯМ**

05.02.01 – Матеріалознавство

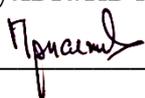
(шифр і назва спеціальності)

05-Технічні науки

(галузь знань)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

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



П.М. Присяжнюк

Львів – 2024

## АНОТАЦІЯ

*Присяжнюк П.М.* Наукові основи формування зносоударотривких покриттів системи «високомарганцева сталь – тугоплавкі сполуки» електродуговим наплавленням. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 «Матеріалознавство». – Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу Міністерства освіти і науки України; Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2024.

Дисертація присвячена теоретичному та експериментальному розробленню зносоударотривких сплавів системи «високомарганцева сталь – тугоплавкі сполуки» межах систем легування  $Fe-Mn-Nb-Ti-Mo-V-Si-C$  та  $Fe-Mn-Mo-B-C$ , які призначені для електродугового наплавлення із використанням порошкових електродних матеріалів (у вигляді стрічок та електродів для електродугового механізованого та ручного наплавлення, відповідно). Особливістю даних матеріалів є забезпечення у поверхневих шарах поєднання дисперсійного та деформаційного зміцнення, яке забезпечується матрично-армованою структурою поверхневого шару, де роль матриці виконує марганцевий аустеніт, що зміцнюється за динамічних та високих питомих навантажень за механізмом мікродвійникування, а роль армівних фаз тверді розчини на основі тугоплавких карбідів системи  $Nb-Ti-Mo-V-C$  (просторова група  $Fm-3m$ ) та потрійних боридів  $Mo_2(Fe,Mn)B_2$ .

Розроблено та захищено патентами України (№ 119278, № 122253, № 122254, № 139773, №126751, №125009) засоби та методики призначені для порівняльної оцінки зносотривкості наплавлених покриттів за умов зношування по вільному абразиву, ударно-абразивного та газоабразивного зношування, а також шляхом склерометричних досліджень. Розроблено технологію виготовлення електродних матеріалів для електродугового наплавлення у вигляді порошкових стрічок, основними компонентами яких є тугоплавкі карбіди ( $TiC$ ,  $NbC$ ,  $VC$  та  $Mo_2C$ ), порошки чистих металів ( $Mo$ ,  $Ti$ ,  $Mn$  та ін.), карбід бору, графіт, феромарганець,

феросилікомарганець, а також компоненти які забезпечують стабільність горіння дуги (фтористий кальцій) та її захист (рутил).

Проведено експериментальні дослідження марганцевого аустеніту із використанням мессбаурівської спектроскопії та рентгенівського фазового аналізу та, на основі цього, розроблено модель його кристалічної структури у вигляді надгратки із антиферомагнітним упорядкуванням, яка відповідає формульному складу  $C_1Fe_{24}Mn_8$  та дозволяє проводити розрахунки термодинамічних та механічних властивостей із високою відповідністю до експериментальних даних.

В рамках теорії функціоналу електронної густини та із використанням методу віртуального кристалічного наближення було виконано розрахунки електронної будови та механічних властивостей (модулів пружності, твердості та тріщиностійкості) для 15-ти карбідних фаз просторової групи  $Fm-3m$ , які представляють собою як чисті карбіди ( $TiC$ ,  $NbC$ ,  $VC$  та  $Mo_2C$ ) так і розчини на їх основі із еквімолярним співвідношенням металевих компонентів. За результатами проведених розрахунків було встановлено, що найбільш оптимальна комбінація фізико-механічних характеристик властива для твердого розчину  $(Nb,Ti,Mo)C$ . Це дозволило рекомендувати дану фазу, як армівну для наплавлених покриттів на основі заліза. Крім цього, було проведено розрахунки зонної структури, електронних, термодинамічних та механічних властивостей для потрійних тетрагональних боридів  $Mo_2FeB_2$  та  $Mo_2MnB_2$  (просторова група  $P4/mbm$ ). У результаті було встановлено принципову можливість формування неупорядкованих твердих розчинів  $Mo_2(Fe_x,Mn_{1-x})B_2$ , у яких підвищення вмісту  $Mn$  призводить до зростання мікротвердості від 23 до 24.5 ГПа, що робить дану фазу перспективною для армування покриттів на основі високомарганцевої сталі.

Із використанням методик моделювання неупорядкованих твердих розчинів, таких як кластерне розширення та використання спеціальних квазінеупорядкованих структур із подальшою екстраполяцією даних методами молекулярної динаміки було встановлено термодинамічні параметри, які визначають характер розчинності  $Mn$  у карбідних ( $TiC$ ,  $NbC$ ,  $VC$  та  $Mo_2C$ ) та боридних ( $Mo_2FeB_2$ ). Їх використання дозволило розробити базу даних термодинамічних функцій, інтегровану у програмні засоби, які

базуються на методиці *CALPHAD*, такі як *OpenCalphad* та *Thermo-Calc*. Таким чином було визначено концентраційно-температурні інтервали, перспективні для розроблення сплавів для наплавлення, які забезпечують гетерофазову матрично-армовану структуру поверхневого шару, сприятливу із позиції забезпечення зносоударотривкості у сплавах систем легування *Fe-Mn-Nb-Ti-Mo-V-Si-C* та *Fe-Mn-Mo-B-C*.

Розраховано та експериментально визначено термічний цикл, що відповідає наплавленню порошковою стрічкою, яка забезпечує у структурі поверхневого шару однофазову структуру марганцевого аустеніту. Це дозволило розрахувати дифузійні процеси у процесі затвердіння наплавленого шару за нерівноважних умов та встановити кінетику виділення цементиту із аустеніту різного складу. За результатами цього, із метою гальмування виділення цементиту, було запропоновано вводити до складу шихти порошкових електродних матеріалів *Si* у кількості 4 мас. %, що призводить до збільшення тривалості інкубаційного періоду виділення цементиту на 3–4 порядки та забезпечує однофазову аустенітну структуру у поверхневому шарі.

Експериментально досліджено мікроструктуру та фазовий склад покриттів систем «високомарганцева сталь–простий карбід» та показано, що морфологія карбідних фаз суттєво залежить від виду типу вибраної фази, так при використанні *NbC* та *TiC* армівні фази характеризуються кубоїдною формою та є рівномірно розподілені в аустенітній матриці, тоді як при легуванні *VC* та *Mo<sub>2</sub>C* карбідні фази виділяються у вигляді прошарків по границях аустенітних зерен. За результатами аналізу мікроструктури та фазового складу у системах *Fe* – складний карбід системи *Ti-Nb-Mo-V-C* було встановлено наявність стабільного твердого розчину  $(Nb, Mo, Ti)C$ .

За результатами теоретичного аналізу та експериментальних досліджень, а також співставлення характеру формування мікроструктури та фазового складу у системах «високомарганцева сталь–простий карбід» та «*Fe* – складний карбід» було оптимізовано елементний склад сплавів системи «високомарганцева сталь–тугоплавкі сполуки». Таким чином було розроблено порошкові стрічки, які відповідають типами наплавленого металу 360Г15М6Б6Т3С3Ф (система легування *Fe-Mn-Nb-Ti-Mo-V-Si-C*) та 70М24Г13Р3 (*Fe-Mn-Mo-B-C*), призначених для

наплавлення покриттів на робочі поверхні деталей, що працюють за умов ударно-абразивного зношування, де вклад ударного або абразивного є домінуючим, відповідно.

Проведено триботехнічні дослідження розроблених сплавів 360Г15М6Б6Т3С3Ф та 70М24Г13Р3 та виявлено, що для сплаву 70М24Г13Р3 спостерігається тісний кореляційний зв'язок між склерометричною твердістю та абразивною зносотривкістю, зокрема склерометрична твердість шару, наплавленого сплавом 70М24Г13Р3 становить  $\sim 22.5$  ГПа що є вищим порівняно із сталлю Ст.3 у 5.6 рази. За умов ударно-абразивного зношування поверхневі шари, наплавлені розро сплавом 360Г15М6Б6Т3С3Ф є ідентичною до швидкозальної сталі марки Р6М5 та є вищою порівняно із сплавом *OK13MN* (виробництва *ESAB*, Швеція у  $\sim 3$  рази. За результатами триботехнічних випробувань сплаву 360Г15М6Б6Т3С3Ф за умов тертя ковзання по сталевому контртілу, було виявлено, контактної взаємодії проходить процес деформаційне зміцнення наплавленого шару на глибину  $\sim 200$  мкм, яке проявляється у підвищенні мікротвердості поверхневого шару від 4.5–5.5 ГПа до 6–8 ГПа. Трибовипробування за умов газоабразивного зношування показали, що за кутів атаки  $90^\circ$  зносотривкість шарів, наплавлених сплавом 360Г15М6Б6Т3С3Ф перевищує зносотривкість високохромистих серійних сплавів Т–560 в 1.4 рази, що забезпечується за рахунок деформаційного зміцнення поверхневого шару. За умов тертя по незакріпленому абразиву було встановлено, що серед досліджених безвольфрамівих сплавів (як серійних так і експериментальних) найвищим рівнем зносотривкості характеризується сплав 70М24Г13Р3, який за зносотривкістю поступається серійному вольфрамовому сплаву системи *WC–Ni* марки *EnDOtec DO\*611x* (виробництва *Castolin Eutectic*, США).

За результатами промислових випробувань електродних матеріалів, що забезпечують тип наплавленого шару 360Г15М6Б6Т3С3Ф дозволило провести реставрацію геометрії робочих поверхонь роторів розмольних агрегатів *PULVOMATIC* моделі 1145 із виробництва щебеню, відновлення та підвищення зносотривкості замків бурових труб, контактних поверхонь автозчепу пасажирських вагонів. Промислові випробування сплаву 70М24Г13Р3 дали можливість

рекомендувати їх для, підвищення довговічності корпусів обертових різців гірничих та дорожніх машин, реставрацію та підвищення зносотривкості робочих поверхонь землерийної техніки що працює у середовищі піщано-гравійної суміші, а також для підвищення балістичної стійкості сталевих бронепластин із сталі *ArmoX® 440T* відповідно до 4-го класу захисту.

### **Наукова новизна результатів:**

1. Запропоновано концепцію розроблення зносоударотривких сплавів для електродугового наплавлення, яка ґрунтується на поєднанні термодинамічного аналізу, моделювання неупорядкованих твердих розчинів в рамках теорії функціоналу електронної густини, досліджень фазового складу, структури та властивостей для систем легування *Fe-Ti-Nb-Mo-V-Mn-Si-C* та *Fe-Mn-Mo-B-C*.

2. Вперше, на основі аналізу експериментальних мессбауерівських спектрів легованого марганцевого аустеніту, сформованого під час електродугового плавлення встановлено, що у його кристалічній гратці найбільш ймовірними розташуваннями *Mn* є перша та друга координаційні сфери по відношенню до атома вуглецю, який знаходиться у центральній октаедричній порі, що дозволило створити модель кристалічної структури марганцевого аустеніту у вигляді надґратки із антиферомагнітним упорядкуванням, яка містить 33 атоми ( $C_1Fe_{24}Mn_8$ ) та розрахувати його фізико-механічні властивості, що впливають на характер деформаційного зміцнення.

3. Отримала подальший розвиток теорія моделювання неупорядкованих твердих розчинів на основі тугоплавких сполук із використанням підходів віртуального кристалічного наближення, спеціальних квазінеупорядкованих структур та кластерного розширення, що дозволило встановити оптимальний склад карбідної ( $(Nb_{0.3}Ti_{0.3}Mo_{0.3})C$ ) та боридної ( $Mo_2(Fe_{0.75}Mn_{0.25})B_2$ ) фаз, для зміцнення наплавлених шарів на основі високомарганцевих сталей.

4. Вперше, із використанням розрахунків у рамках *DFT*, отримано термодинамічні параметри, які визначають розчинність *Mn* у фазах  $(M,Mn)C$ , де  $M=Nb, Ti, Mo$  та  $V$  (просторова група  $Fm\bar{3}m$ ) та  $Mo_2(Fe_x,Mn_{1-x})B_2$  (просторова група  $P4/mbm$ ), що дозволило розробити базу даних термодинамічних функцій для

розрахунку фазової рівноваги методом *CALPHAD* у системах легування *Fe-Mn-M-Si-C* та *Fe-Mn-Mo-B-C* та концентраційних діапазонах, що відповідають типовим елементним складам покриттів, наплавлених порошковими електродними матеріалами.

5. Запропоновано новий емпіричний параметр ( $\delta\mu=+22905$  Дж/моль), який забезпечує підвищення точності розрахунку енергії формування боридних фаз молібдену в рамках *DFT* до рівня  $\pm 1$  ккал/моль та вперше встановлено, що енергія формування тетрагонального бориду  $Mo_2MnB_2$  (просторова група *P4/mbm*) становить  $-44698$  Дж/моль.

6. Вперше встановлено, що додаткове легування шихти порошкових електродів, які забезпечують у структурі наплавленого покриття марганцевий аустеніт карбідами *Nb* та *Ti* у кількості до 20 об. % забезпечує формування аустеніто-карбідної структури, де карбідні фази середнім розмірами 4 мкм і 2 мкм, відповідно, характеризуються кубоїдною формою та рівномірним розташуванням, в той час як легування карбідами *Mo* та *V* в аналогічних кількостях призводить до виділення карбідних фаз у вигляді прошарків по границях аустенітних зерен, разом із цим у всіх випадках у структурі виявлено марганцевий аустеніт, а покриття характеризуються здатністю до наклепу.

7. Вперше досліджено закономірності формування структури та фазового складу сплавів для наплавлення на основі *Fe*, легованого еквімолярними кількостями карбідів у комбінаціях *NbC*, *NbC+Mo<sub>2</sub>C*, *NbC+Mo<sub>2</sub>C+TiC* та *NbC+Mo<sub>2</sub>C+TiC+VC* та встановлено, що таке легування призводить, відповідно, до формування: стабільної карбідної ГЦК фази, розчину  $(Nb,Mo)C$ , який співіснує із карбідом  $M_6C$ , розчину  $(Nb_{0.3}Ti_{0.3}Mo_{0.3})C$  та розчину  $(Nb,Ti,Mo,V)C$ , який співіснує із  $\eta$ -карбідом, що дозволило отримати розчин  $(Nb_{0.3}Ti_{0.3}Mo_{0.3})C$  у вигляді армівної фази для марганцевого аустеніту та розробити сплав для наплавлення складу 360Г15М6Б6Т3С3Ф, який характеризується рівнем твердості: 47 *HRC* – у вихідному стані та 57 *HRC* після деформаційного зміцнення, а також абразивною зносотривкістю, на рівні покриттів, наплавлених серійними високохромистими сплавами Т–620, поряд із ударотривкістю вищою, порівняно з ними, на порядок.

8. Вперше встановлено, що введення до складу шихти порошкових електродів, які забезпечують формування у покритті структури високомарганцевої сталі реакційної суміші  $Mo+B_4C$  із еквімолярною кількістю  $Mo$  та  $B$  призводить до *in-situ* формування у процесі наплавлення твердих розчинів на основі тугоплавких потрійних боридів  $Mo_2(Fe_{0.75}Mn_{0.25})B_2$  у вигляді фаз із ограненою формою, розмірами від 5 до 30 мкм та мікротвердістю  $\sim 23$  ГПа, наявність яких у кількості  $\sim 30$  об. % дозволяє забезпечити твердість 63–65 HRC (тип наплавленого металу 70M24Г13P3) та абразивну зносотривкість наплавлених покриттів, на рівні покриттів одержаних шляхом наплавлення серійними вольфрамовими сплавами систем  $WC-Ni$  та  $WC-Fe$ .

### **Практична цінність одержаних результатів.**

1. За результатами проведених теоретичних та експериментальних досліджень, а також стендових та промислових випробувань було розроблено та впроваджено у виробництво на базі ТзОВ МНВЦ «Епсілон ЛТД» два типи нових порошкових електродних матеріалів складу 360Г15М6Б6Т3С3Ф (марка СП-КР-1-1К) та 70М24Г13Р3 (марка СП-КР-1-1Б) для наплавлення (у вигляді дротів та стрічок) та технологію нанесення покриттів.

2. Зносотривке наплавлення розробленим сплавом 360Г15М6Б6Т3С3Ф апробовано та впроваджено на підприємствах, зокрема на «АТ Івано-Франківський локомотиворемонтний завод» для відновлення робочих поверхонь автозчепів СА–3, ПрАТ «Побережський завод пресових агрегатів» з метою реставрації замків бурильних труб марки ЗПК-127 ( $D=127$  мм за ГОСТ Р 50864-96), а також для реставрації робочих поверхонь роторів дробарок *PULVOMATIC* моделі 1145 із виробництва щебню.

3. Розроблений сплав 70М24Г13Р3 було застосовано для зміцнення корпусів конічних різців гірничих машин та дорожніх фрез *Wirtgen 1000 DC* («КП Муніципальна дорожня компанія»), зубів екскаваторів *JCB*, виготовлених із сталі Гадфільда, а також для підвищення балістичної стійкості бронепластин для захисту особового складу із сталі *Armoх® 440T* відповідно до 4-го класу захисту.

4. Розроблено базу даних термодинамічних функцій (формат *TDB*) багатокомпонентних систем  $Fe-Ti-Nb-Mo-V-Mn-Si-C$  та  $Fe-Mn-Mo-B-C$ , яка

інтегрується у сучасні комерційні (*Thermo-Calc*) та некомерційні (*OpenCalphad*) програмні засоби для розрахунку діаграм фазової рівноваги.

5. Розроблено пристрої та методи для визначення абразивної зносостійкості за умов газоабразивного зношування та зношування по закріпленому та незакріпленому абразиву, які захищено патентами України (№ 119278, № 122253, № 122254, № 139773, №126751, №125009).

6. Результати дисертаційного дослідження впроваджено у навчальний процес ІФНТУНГ для підготовки бакалаврів зі спеціальності 131 Прикладна механіка (дисципліна «Матеріалознавство») та докторів філософії зі спеціальності 132 Матеріалознавство (дисципліни «Матеріалознавство» та «Порошкова металургія»).

**Ключові слова:** наплавлення, високомарганцева сталь, тугоплавкі сполуки, зносотривкість, ударно-абразивне зношування, невпорядковані тверді розчини, деформаційне зміцнення, термодинамічне моделювання.

### ABSTRACT

*Prysyazhnyuk P.M.* Scientific foundations of the formation of the impact-wear-resistant coatings in the «high-manganese steel - refractory compounds» system by arc hardfacing. – Manuscript.

Thesis for the Doctor's degree of Engineering Sciences in the specialty 05.02.01 "Materials Science". – Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas of the Ministry of Education and Science of Ukraine; Lviv Polytechnic National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2024.

The dissertation is devoted to the theoretical and experimental development of wear-resistant alloys of the «high-manganese steel – refractory compounds» system within the alloying systems Fe-Mn-Nb-Ti-Mo-V-Si-C and Fe-Mn-Mo-B-C, intended for arc hardfacing using powder electrode materials (in the form of wires and electrodes for arc automatized and manual welding, respectively). A distinctive feature of these materials is the provision of a combination of dispersion and deformation strengthening in the surface layers, which is achieved by its matrix-reinforced structure, where manganese austenite serves as the matrix, strengthened under dynamic and high specific loads by the mechanism of microtwinning, and refractory solid solution phases based on carbides of the Nb-Ti-Mo-

V-C system (space group Fm-3m) and ternary borides  $\text{Mo}_2(\text{Fe},\text{Mn})\text{B}_2$  serve as reinforcing phases.

Devices and methodologies have been developed and patented in Ukraine (Nos. 119278, 122253, 122254, 139773, 126751, 125009) for the comparative assessment of the wear resistance of deposited coatings under conditions of wear by non-fixed abrasive, impact-abrasion, and gas-abrasion wear, as well as through sclerometric studies. A technology has been developed for the production of electrode materials for arc welding in the form of powder wires, the main components of which are refractory carbides (TiC, NbC, VC, and  $\text{Mo}_2\text{C}$ ), powders of pure metals (Mo, Ti, Mn, etc.), boron carbide, graphite, ferromanganese, ferrosilicomanganese, as well as components providing arc stability (calcium fluoride) and its protection (rutile).

Experimental studies of manganese austenite were conducted using Mössbauer spectroscopy and X-ray phase analysis. Based on this, a model of its crystal structure was developed in the form of a supercell with antiferromagnetic ordering, corresponding to the formula  $\text{C}_1\text{Fe}_{24}\text{Mn}_8$ . This model allows to calculate of thermodynamic and mechanical properties with high correspondence to experimental data.

Within the framework of density functional theory and using the virtual crystal approximation method, calculations of the electronic structure and mechanical properties (elastic moduli, hardness, and fracture toughness) were performed for 15 carbide phases of space group Fm-3m. These phases include pure carbides (TiC, NbC, VC, and  $\text{Mo}_2\text{C}$ ) as well as their solid solutions with equimolar ratios of metal components. The results of the calculations revealed that the most optimal combination of physical and mechanical characteristics is exhibited by the solid solution (Nb, Ti, Mo)C. This allowed to recommend this phase as a reinforcement for iron-based deposited coatings.

Additionally, calculations of the band structure, electronic, thermodynamic, and mechanical properties were conducted for ternary tetragonal borides  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  and  $\text{Mo}_2\text{MnB}_2$  (space group P4/mbm). As a result, it was established that there is a fundamental possibility of forming disordered solid solutions  $\text{Mo}_2(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})\text{B}_2$ , where an increase in Mn content leads to an increase in microhardness from 23 to 24.5 GPa, making this phase promising candidate for reinforcing coatings based on high-manganese steel.

Using techniques for modeling disordered solid solutions, such as cluster expansion and the utilization of special quasirandom structures with subsequent data extrapolation by molecular dynamics methods, thermodynamic parameters determining the solubility characteristics of Mn in carbides (TiC, NbC, VC, and Mo<sub>2</sub>C) and boride (Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>) were established. Their utilization allowed for the development of a thermodynamic functions database integrated into software tools based on the CALPHAD methodology, such as OpenCalphad and Thermo-Calc. Thus, concentration-temperature intervals were identified that are promising for the development of hardfacing alloys, providing a heterogeneous matrix-reinforced structure of the surface layer, conducive to wear resistance in alloying systems Fe-Mn-Nb-Ti-Mo-V-Si-C and Fe-Mn-Mo-B-C.

The thermal cycle corresponding to welding with a powder wire was calculated and experimentally determined, ensuring a single-phase structure of manganese austenite in the surface layer. This enabled the calculation of diffusion processes during the solidification of the deposited layer under non-equilibrium conditions and the establishment of the kinetics of cementite precipitation from austenite of different compositions. Based on these results, in order to retard cementite precipitation, it was proposed to add 4 wt.% of Si into the composition of the powder electrode materials, leading to an increase in the duration of the incubation period of cementite precipitation by 3–4 orders and providing a single-phase austenitic structure in the surface layer.

The microstructure and phase composition of coatings of the «high-manganese steel - simple carbide» system were experimentally investigated, demonstrating that the morphology of carbide phases significantly depends on the type of selected phase. For instance, when using NbC and TiC as reinforcing phases, they exhibit a cuboidal shape and are uniformly distributed in the austenitic matrix, whereas with VC and Mo<sub>2</sub>C doping, carbide phases segregate into layers along the boundaries of austenitic grains. Microstructure analysis and phase composition in Fe – complex carbide systems of the Ti-Nb-Mo-V-C were found to have a stable solid solution (Nb, Mo, Ti)C.

Based on theoretical analysis, experimental studies, and comparison of the formation characteristics of microstructure and phase composition in the «high-manganese steel – simple carbide» and «Fe – complex carbide» systems, the elemental composition of alloys

in the «high-manganese steel – refractory compound» system was optimized. Thus, powder wires were developed corresponding to the types of deposited metal 360G15M6B6T3S3F (alloying system Fe-Mn-Nb-Ti-Mo-V-Si-C) and 70M24G13R3 (Fe-Mn-Mo-B-C), intended for depositing coatings on working surfaces of parts subjected to impact-abrasion wear conditions, where the contribution of impact or abrasion is dominant, respectively.

Tribology studies were conducted on the developed alloys 360G15M6B6T3S3F and 70M24G13R3, revealing noteworthy findings. In the case of alloy 70M24G13R3, a strong correlation was observed between sclerometric hardness and abrasion wear resistance. Specifically, the deposited layer by alloy 70M24G13R3 exhibited a sclerometric hardness of approximately ~22.5 GPa, surpassing St.3 steel by a factor of 5.6. Under impact-abrasive wear conditions, surface layers deposited by alloy 360G15M6B6T3S3F matched high-speed steel grade R6M5 and outperformed the OK13MN alloy (manufactured by ESAB, Sweden) by about 3 times.

Moreover, tribology tests of alloy 360G15M6B6T3S3F under sliding friction against a steel counterbody revealed a phenomenon of deformation strengthening, reaching a depth of ~200 µm. This led to a notable increase in the microhardness of the surface layer from 4.5–5.5 GPa to 6–8 GPa.

Further tribotesting under gas-abrasion wear conditions demonstrated that at attack angles of 90°, the wear resistance of layers deposited by alloy 360G15M6B6T3S3F surpassed that of high-chromium series alloys T-560 by 1.4 times, owing to the deformation strengthening effect on the surface layer.

Additionally, when subjected to friction against an unfixed abrasive, it was observed that among the investigated tungsten-free alloys (both serial and experimental), the alloy 70M24G13R3 exhibited the highest level of wear resistance. However, it fell short in wear resistance compared to the serial tungsten alloy of the WC–Ni system, brand EnDOtec DO\*611x (produced by Castolin Eutectic, USA).

Based on industrial tests of developed electrode materials providing the type of deposited layer 360G15M6B6T3S3F, it was possible to carry out restoration of the geometry of the working surfaces of rotors of PULVOMATIC crusher (model 1145) used in gravel production, as well as restoration and enhancement of the wear resistance by hardbanding

and contact surfaces of passenger train couplings. Industrial tests of alloy 70M24G13R3 allowed recommending them for increasing the durability of bodies of conical picks used in mining and road machinery, restoration and enhancement of the wear resistance of working surfaces of earthmoving equipment operating in sand-gravel mixtures, and also for improving the ballistic resistance of steel armor plates made of Armox® 440T steel according to the 4th protection class.

### **The scientific novelty of the obtained results.**

1. The concept for the development of impact and wear-resistant alloys for electric arc hardfacing has been proposed, which is based on a combination of thermodynamic analysis, modeling of disordered solid solutions within the framework of density functional theory, investigations of the phase composition, structure, and properties for the alloying systems Fe-Ti-Nb-Mo-V-Mn-Si-C and Fe-Mn-Mo-B-C.

2. For the first time, based on the analysis of experimental Mössbauer spectra of alloyed manganese austenite formed during arc melting, it was established that the most probable locations of Mn in its crystalline lattice are the first and second coordination spheres relative to the carbon atom located in the central octahedral pore. This allowed for the creation of a model of the crystalline structure of manganese austenite in the form of a super lattice with antiferromagnetic ordering, containing 33 atoms ( $C_1Fe_{24}Mn_8$ ), and to calculate its physico-mechanical properties affecting the nature of deformation strengthening.

3. The theory of modeling disordered solid solutions based on refractory compounds using virtual crystal approximation, special quasirandom structures, and cluster expansion has further developed. This allowed establishing the optimal composition of carbide ( $(Nb_{0.3}Ti_{0.3}Mo_{0.3})C$ ) and boride ( $Mo_2(Fe_{0.75}Mn_{0.25})B_2$ ) phases for strengthening deposited layers based on high-manganese steels.

4. For the first time, using DFT calculations, thermodynamic parameters determining the solubility of Mn in phases  $(M,Mn)C$ , where  $M=Nb, Ti, Mo, \text{ and } V$  (spatial group  $Fm\bar{3}m$ ) and  $Mo_2(Fe_x,Mn_{1-x})B_2$  (spatial group  $P4/mbm$ ), have been obtained. This has allowed the development of a thermodynamic database for calculating phase equilibrium using the CALPHAD method in Fe-Mn-M-Si-C and Fe-Mn-Mo-B-C alloying systems and

concentration ranges corresponding to typical elemental compositions of coatings deposited by powder electrode materials.

5. A new empirical parameter ( $\delta\mu=+22905$  J/mol) was proposed, which increases the accuracy of calculating the energy of formation of molybdenum boride phases within DFT to the level of  $\pm 1$  kcal/mol, and for the first time, it was established that the formation energy of tetragonal boride  $\text{Mo}_2\text{MnB}_2$  (space group P4/mbm) is  $-44698$  J/mol.

6. It was first established that additional alloying of the charge of powder electrode materials providing manganese austenite structure in the deposited coating with Nb and Ti carbides up to 20 wt.% ensures the formation of an austenite-carbide structure, where carbide phases with average sizes of  $4\ \mu\text{m}$  and  $2\ \mu\text{m}$ , respectively, are characterized by cuboid shape and uniform distribution, while alloying with Mo and V carbides in similar quantities leads to the formation of carbide phases in the form of layers along the boundaries of austenitic grains. In all cases, manganese austenite was found in the structure, and the coatings were characterized by ability to deformation strengthening.

7. For the first time, the regularities of structure formation and phase composition of alloys for deposition based on Fe, alloyed with equimolar amounts of carbides in combinations of NbC, NbC+ $\text{Mo}_2\text{C}$ , NbC+ $\text{Mo}_2\text{C}$ +TiC, and NbC+ $\text{Mo}_2\text{C}$ +TiC+VC were investigated, and it was established that such alloying leads, accordingly, to the formation of: a stable carbide FCC phase, a (Nb,Mo)C solution, which coexists with carbide  $\text{M}_6\text{C}$ , a  $(\text{Nb}_{0.3}\text{Ti}_{0.3}\text{Mo}_{0.3})\text{C}$  solution, and a (Nb,Ti,Mo,V)C solution, which coexists with  $\eta$ -carbide, allowing to obtain a solution  $(\text{Nb}_{0.3}\text{Ti}_{0.3}\text{Mo}_{0.3})\text{C}$  in the form of an reinforcing phase for manganese austenite and to develop a composition for deposition 360G15M6B6T3S3F, characterized by a hardness level: 47 HRC in the initial state and 57 HRC after deformation strengthening, as well as abrasive wear resistance, at the level of coatings deposited by serial high-chromium alloys T-620, with higher impact resistance compared to them, by an order of magnitude.

8. It was first established that the addition to the charge of powder electrode materials providing the formation of a high-manganese steel structure in the coating of a reactive mixture  $\text{Mo}+\text{B}_4\text{C}$  with an equimolar amount of Mo and B leads to in-situ formation in the deposition process of solid solutions based on refractory ternary borides  $\text{Mo}_2(\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25})\text{B}_2$

in the form of phases with faceted shapes, sizes from 5 to 30  $\mu\text{m}$ , and microhardness  $\sim 23$  GPa, the presence of which in an amount of  $\sim 30$  wt.% allows to provide a hardness of 63–65 HRC (type of deposited layer 70M24G13P3) and abrasive wear resistance of deposited coatings, at the level of coatings obtained by deposition of serial tungsten alloys WC-Ni and WC-Fe.

### **The practical significance of the obtained results.**

1. As a result of theoretical and experimental studies, as well as laboratory and industrial tests, two types of new powder electrode materials were developed and implemented into production by LLC MNVC "Epsilon LTD". These materials are composed of 360G15M6B6T3C3F (brand SP-KR-1-1K) and 70M24G13P3 (brand SP-KR-1-1B) for surfacing (in the form of wires and strips) and hardfacing technology.

2. The wear-resistant hardfacing using the developed alloy 360G15M6B6T3C3F has been tested and implemented in enterprises, including at "Ivano-Frankivsk Locomotive Repair Plant" for restoring the working surfaces of SA-3 automatic couplers, at PJSC "Poberzhsky Press Aggregate Plant" for the hardbanding of drilling pipes of the ZPK-127 brand ( $D=127$  according to GOST R 50864-96), and also for the restoration of working surfaces of PULVOMATIC crusher rotors model 1145 from gravel production.

3. The developed alloy 70M24G13P3 has been applied to strengthen the bodies of conical picks of mining machines and Wirtgen 1000 DC road mills ("Municipal Road Company"), teeth of JCB excavators made of Hadfield steel, and also to improve the ballistic resistance of armor plates for personnel protection made of Armox® 440T steel according to the 4th protection class.

4. A database of thermodynamic functions (TDB format) for multicomponent systems Fe-Ti-Nb-Mo-V-Mn-Si-C and Fe-Mn-Mo-B-C has been developed and integrated into modern commercial (Thermo-Calc) and non-commercial (OpenCalphad) software tools for calculating phase equilibrium diagrams.

5. Devices and methods for determining abrasive wear resistance under conditions of gas-abrasive wear and wear by fixed and unfixed abrasives have been developed and patented in Ukraine (Nos. 119278, 122253, 122254, 139773, 126751, 125009).

6. The results of the dissertation research have been implemented into the educational process of Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas for bachelor's degree programs in Applied Mechanics (discipline "Materials Science") and for PhD programs in Materials Science (disciplines "Materials Science" and "Powder Metallurgy").

**Keywords:** hardfacing, high manganese steel, refractory compounds, wear resistance, impact-abrasive wear, disordered solid solutions, deformation strengthening, thermodynamic modeling.

### Список опублікованих праць за темою дисертації:

#### Статті :

1. Шіхаб, Т. А., Криль, Я. А., Парайко, Ю. І., Присяжнюк, П. М., Роп'як, Л. Я., Тирлич, В. В. (2015). Кінетика просочування  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  марганцевим мельхіором у процесі отримання керметів. *Фізика та хімія твердого тіла*, 16(2), 408–412. <https://doi.org/10.15330/pcss.16.2.408-412>

2. Prysyzhnyuk, P. M., Shihab, T. A., Panchuk, V. H. (2016). Formation of the structure of  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -MNMts 60-20-20 cermets. *Materials Science*, 52(2), 188–193. <https://doi.org/10.1007/s11003-016-9942-0> (*Scopus, Q3*)

3. Prysyzhnyuk, P., Lutsak, D., Vasylyk, A., Shihab, T., Burda, M. (2015). Calculation of surface tension and its temperature dependence for liquid Cu-20Ni-20Mn alloy. *Metallurgical and Mining Industry*, 12, 346–350. (*Scopus, Q3*)

4. Matviienkiv, O., Prysyzhnyuk, P., Myndiuk, V. (2016). Development of the zinc coating pipe connection technology with arc soldering method using. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3(5(81)), 50–54. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.70346> (*Scopus, Q3*)

5. Шлапак, Л. С., Шіхаб, Т., Присяжнюк, П. М., Яремій, І. П. (2016). Формування структури кермету на основі карбиду хрому з мідно-нікелево-мангановою зв'язкою. *Металлофізика и новейшие технологии*, 38(7), 969–980. <https://doi.org/10.15407/mfint.38.07.0969> (*Scopus, Q3*)

6. Lutsak, D., Prysyzhnyuk, P., Burda, M., Aulin, V. (2016). Development of a method and an apparatus for tribotechnical tests of materials under loose abrasive friction.

*Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5(7 (83)), 19–26.  
<https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.79913> (*Scopus*, Q3)

7. Луцак, Д. Л., Присяжнюк, П. М., Карпаш, М. О., Пылыпив, В. М., Коцюбинський, В. О. (2016). Формирование структуры и свойства композиционных покрытий TiB<sub>2</sub>–TiC–сталь, полученных совмещением электродуговой наплавки и СВС. *Металлофизика и новейшие технологии*, 38(9), 1265–1278.  
<https://doi.org/10.15407/mfint.38.09.1265> (*Scopus*, Q3)

8. Шлапак, Л., Присяжнюк, П., Луцак, Л., Луцак, Д. (2017). Ремонт корозійно-механічних дефектів магістральних трубопроводів методом наплавлення порошковими електродами. *Вісті Донецького гірничого інституту*, 1, 254–257.

9. Бондаренко, В., Гнатенко, И. О., Присяжнюк, П. М., Иванов, О. О. (2017). Перспективы исследования проблем идентификации границ зерен в твердых сплавах системы WC-Co для бурового нефтегазового оборудования. *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*, 402, 13–20.

10. Кустов, В. В., Присяжнюк, П. М., Богаченко, О. М. (2017). Дослідження зносостійкості наплавлених зубків шарошкових доліт методом планування експерименту. *Вісник ЖДТУ. Серія" Технічні науки"*, 1(2 (80)), 35–39.

11. Prysyzhnyuk, P., Lutsak, D., Shlapak, L., Aulin, V., Lutsak, L., Borushchak, L., Shihab, T. A. (2018). Development of the composite material and coatings based on niobium carbide. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6(12 (96)), 43–49.  
<https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.150807> (*Scopus*, Q3)

12. Иванов, О., Присяжнюк, П., Луцак, Д., Бурда, М., Луцак, Л. (2018). Відновлення робочих органів обладнання для зняття кори з деревини. *Problems of Tribology*, 87(1), 99–105.

13. Пригоровська, Т., Войтенко, П., Врюкало, В., Пітулей, Л., Роп'як, Л., Присяжнюк, П., Бурда, М., Луцак, Д., Луцак, Л. (2018). Конструкторсько-технологічне забезпечення виготовлення PDC-доліт для підвищення їх експлуатаційних показників. *Вісник Донбаської державної машинобудівної академії*, 1(43), 176–180.

14. Шлапак, Л., Шіхаб, Т., Присяжнюк, П., Луцак, Л., Андрусин, Р. (2018). Моделювання поширення тепла у кільцях торцевих ущільнень нафтогазопромислових насосів, виготовлених із композиту на основі карбіду хрому, за умов сухого тертя. *Problems of Tribology*, 89(3), 53–60.
15. Присяжнюк, П., Шлапак, Л., Луцак, Д., Бурда, М., Молчанов, А., Андрусин, Р. (2018). Розроблення зносо- та ударостійких покриттів на основі системи Fe-Ti-Mn-C для нафтогазового обладнання. *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*, 4, 50–56.
16. Присяжнюк, П., Андрусин, Р., Луцак, Л., Іванов, О. (2019). Формування фазового складу, структури та властивості електродугових покриттів системи Fe-Mn-Nb-Si-C для зміцнення робочих поверхонь землерийної техніки. *Центральноукраїнський науковий вісник. Технічні науки : зб. наук. пр.*, 2(33), 91–97.
17. Shihab, S. T. A., Prisyazhnyuk, P., Andrusyshyn, R., Lutsak, L., Ivanov, O., Tsap, I. (2020). Forming the structure and the properties of electric arc coatings based on high manganese steel alloyed with titanium and niobium carbides. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1(12 (103)), 38–44. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.194164> (*Scopus, Q3*)
18. Shihab, T., Prisyazhnyuk, P., Semyanyk, I., Anrusyshyn, R., Ivanov, O., & Troshchuk, L. (2020). Thermodynamic Approach to the Development and Selection of Hardfacing Materials in Energy Industry. *Management Systems in Production Engineering*, 28(2), 84–89. <https://doi.org/10.2478/mspe-2020-0013> (*Scopus, WoS, Q3*)
19. Ivanov, O., Prisyazhnyuk, P., Lutsak, D., Matviienkiv, O., Aulin, V. (2020). Improvement of abrasion resistance of production equipment wear parts by hardfacing with flux-cored wires containing boron carbide/metal powder reaction mixtures. *Management Systems in Production Engineering*, 28(3), 178–183. <https://doi.org/10.2478/mspe-2020-0026> (*Scopus, WoS, Q3*)
20. Prisyazhnyuk, P., Shlapak, L., Ivanov, O., Korniy, S., Lutsak, L., Burda, M., Hnatenko, I., Yurkiv, V. (2020). In situ formation of molybdenum borides at hardfacing by arc welding with flux-cored wires containing a reaction mixture of B<sub>4</sub>C/Mo. *Eastern-*

*European Journal of Enterprise Technologies*, 4(12 (106)), 46–51.  
<https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.206568> (*Scopus*, Q3)

21. Prisyazhnyuk, P., Shlapak, L., Semyanyk, I., Kotsyubynsky, V., Troshchuk, L., Korniy, S., Artym, V. (2020). Analysis of the effects of alloying with Si and Cr on the properties of manganese austenite based on AB INITIO modelling. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6(12 (108)), 28–36. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.217281> (*Scopus*, Q3)

22. Prisyazhnyuk, P., Ivanov, O., Lutsak, D., Lutsak, L. (2020). Wear resistance improvement of equipment for production of building ceramics by hardfacing with flux-cored electrodes based on Fe-Ti-B-C system. *Multidisciplinary Aspects of Production Engineering*, 3(1), 263–273. <https://doi.org/10.2478/mape-2020-0023>

23. Присяжнюк, П. М., Сем'яник, І. М. (2020). Формування структури та властивостей матеріалів для наплавлення на основі системи Fe-Mn-Si-C, легованих VC. *Вісник Харківського національного автомобільно-дорожнього університету : зб. наук. пр.*, 91, 80–85.

24. Ivanov, O., Prisyazhnyuk, P., Romanyshyn, L., Romanyshyn, T., Mosora, Y. (2021). Using FCAW with electrodes based on Fe-Ti-Mo-B-C system for increasing of durability of junk removal tools. *Multidisciplinary Aspects of Production Engineering*, 4(1), 132–141. <https://doi.org/10.2478/mape-2021-0012>

25. Prisyazhnyuk, P., Molenda, M., Romanyshyn, T., Ropyak, L., Romanyshyn, L., Vytvytskyi, V. (2022). Development of a hardbanding material for drill pipes based on high-manganese steel reinforced with complex carbides. *Acta Montanistica Slovaca*, 27(3), 685–696. <https://doi.org/10.46544/AMS.v27i3.09> (*Scopus*, Q3)

26. Bembenek, M., Prisyazhnyuk, P., Shihab, T., Machnik, R., Ivanov, O., Ropyak, L. (2022). Microstructure and wear characterization of the Fe-Mo-B-C-based hardfacing alloys deposited by flux-cored arc welding. *Materials*, 15(14), 5074. <https://doi.org/10.3390/ma15145074> (*Scopus*, WoS, Q2)

27. Prisyazhnyuk, P., Krauze, K., Romanyshyn, L., Mosora, Y. (2022). Increasing the wear resistance of mining machines equipment tools by FCAW with Fe-Mo-Mn-BC

hardfacing alloys. *Mining Machines*, 40(2), 64–70.  
<https://doi.org/10.32056/KOMAG2022.2.1>

28. Prsyazhnyuk, P., Di Tommaso, D. (2023). The thermodynamic and mechanical properties of Earth-abundant metal ternary boride  $\text{Mo}_2(\text{Fe},\text{Mn})\text{B}_2$  solid solutions for impact- and wear-resistant alloys. *Materials Advances*, 4(17), 3822–3838.  
<https://doi.org/10.1039/d3ma00313b> (*Scopus, WoS, Q1*)

#### **Тези конференцій індексовані у Scopus:**

29. Prsyazhnyuk, P., Bishchak, R., Korniy, S., Panchuk, M., Kaspruk, V. (2021). Virtual crystal approximation study of the complex refractory carbides based on Ti-Nb-Mo-V-C system with CASTEP computer code. *CEUR Workshop Proceedings*, 3039, 300–305.

30. Shihab, T. A., Shlapak, L. S., Namer, N. S., Prsyazhnyuk, P. M., Ivanov, O. O., Burda, M. J. (2021). Increasing of durability of mechanical seals of oil and gas centrifugal pumps using tungsten-free cermet with Cu-Ni-Mn binder. *Journal of Physics: Conference Series*, 1741(1), 012031. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1741/1/012031>

31. Prsyazhnyuk, P., Ivanov, O., Matvienkiv, O., Marynenko, S., Korol, O., & Koval, I. (2022). Impact and abrasion wear resistance of the hardfacings based on high-manganese steel reinforced with multicomponent carbides of Ti-Nb-Mo-V-C system. *Procedia Structural Integrity*, 36, 130–136. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2022.01.014>

32. Kotsyubynsky, V., Shyyko, L., Shihab, T., Prsyazhnyuk, P., Aulin, V., & Boichuk, V. (2021). Multilayered  $\text{MoS}_2/\text{C}$  nanospheres as high performance additives to lubricating oils. *Materials Today: Proceedings*, 35, 538–541.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.021>

#### **Патенти:**

33. Бурда М.Й., Присяжнюк П.М., Процюк В.В. Пристрій для безперервного вимірювання зносу: пат. 116674 Україна. МПК G01N 3/56 (2006.01) G01N 19/00; заявл. 25.03.2016. Опубл. 25.04.2018, Бюл. № 8.

34. Бурда М.Й., Роп'як Л. Я., Бурда Ю.М., Шацький І.М., Шлапак Л.С., Присяжнюк П.М., Витвицький В.С. Пристрій для випробовування матеріалів на

зношування при терті по абразивному прошарку: пат. 119278 Україна. МПК G01N 3/56 (2006.01); заявл. 01.08.2017. Опубл. 27.05.2019, Бюл. № 10.

35. Бурда М.Й., Луцак Д.Л., Присяжнюк П.М., Шиманський В.Я. Пристрій для дослідження матеріалів на зносостійкість при терті об нежорстко закріплені абразивні частинки: пат. 139773 Україна. МПК G01N 3/56 (2006.01); заявл. 20.05.2019. Опубл. 27.01.2020, Бюл. № 2.

36. Бурда М.Й., Присяжнюк П.М., Хомишак Н.М., Андрусин Р.В. Пристрій для випробовування матеріалів на газоабразивне зношування: пат. 122253 Україна. МПК G01N 3/56 (2006.01); заявл. 21.06.2018. Опубл. 12.10.2020, Бюл. № 19.

37. Бурда М.Й., Роп'як Л. Я., Присяжнюк П.М., Луцак Д.Л., Малишевська О.С. Спосіб випробовування матеріалів на зносостійкість при терті об нежорстко закріплені абразивні частинки та пристрій для його реалізації: пат. 122254 Україна. МПК G01N 3/56 (2006.01); заявл. 21.06.2018. Опубл. 12.10.2020, Бюл. № 19.

38. Бурда М.Й., Шлапак Л.С., Присяжнюк П.М., Іванов О.О., Сміх В.В. Прилад для склерометричних досліджень: пат. 125009 Україна. МПК G01N 3/46 (2006.01) G01N 3/56 (2006.01); заявл. 15.02.2021. Опубл. 22.12.2021, Бюл. №51.

39. Шлапак Л.С., Бурда М.Й., Присяжнюк П.М., Луцак Д.Л., Сем'яник І.М., Трощук Л.Л. Пристрій для випробування матеріалів на абразивний знос: пат. 126751 Україна. МПК G01N 3/56 (2006.01); заявл. 15.02.2021. Опубл. 18.01.2023, Бюл. №3.

#### **Розділи у колективних монографіях:**

40. Електродугове наплавлення дисперсно-зміцнених композитних покриттів / Д. Л. Луцак, П. М. Присяжнюк, Л. С. Шлапак, Л. Я. Роп'як, М. Й. Бурда. – Івано-Франківськ: Вид-во ІФНТУНГ, 2018. – 151 с. ISBN 978-966-694-342-5.

41. Наплавлення зносотривких покриттів порошковими електродними матеріалами систем легування *Fe-Me-B-C* / П. М. Присяжнюк, О. О. Іванов, Л. С. Шлапак. – Івано-Франківськ : ІФНТУНГ, 2021. – 174 с. – ISBN 978–966–694–406–4.

#### **Тези конференцій:**

42. Присяжнюк П.М., Єналь І.Я. Зносостійкість композитів зі зв'язкою на основі сталі Гадфільда в умовах тертя по закріпленому абразиву. *Підвищення надійності*

машин і обладнання: Збірник тез доповідей X Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих науковців, Квітень 20-22, 2016, Кіровоград, КНТУ, 2016. С.71-73.

43. Присяжнюк П.М., Луцак Д.Л., Бурда М.Й. Зносостійкість композитів зі зв'язкою на основі сталі Гадфільда в умовах тертя по закріпленому абразиву. *Машини, обладнання і матеріали для нарощування вітчизняного видобутку та диверсифікації постачання нафти і газу*: Матеріали міжнародної науково-технічної конференції, Травень 16-20, 2016, Івано-Франківськ, ІФНТУНГ, 2016. С.280-284.

44. Panchuck V., Prisyazhnyuk P., Andrusyshyn R. Development of materials for mining and excavating wear parts hardfacing based on high manganese steel. *Problemy zarzadzania i eksploatacji w górnictwie: Materiały konferencyjne TUR 2017, TOM II*, September 26-29, 2017, Kraków, AGH, 2017. P. 207-210.

45. Myndiuk V.D., Dotsenko Ye.R., Prisyazhnyuk P.M. NDT features of the pipeline steel's mechanical properties and structure changes via complex of the structurally sensitive parameters. *NDT Days 2016: Proceedings of International Conference*, June 06-10, 2017, Sozopol, Bulgaria, 2017. P.314-318.

46. Присяжнюк П.М., Юрків В.В. Розроблення зносоударостійких покриттів на основі високомарганцевої сталі зміцненої надтвердими матеріалами. *Підвищення надійності машин і обладнання: Збірник тез доповідей XII Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих науковців*, Квітень 18-20, 2018, Кіровоград, КНТУ, 2018. С.61-62.

47. Иванов А., Присяжнюк П., Луцак Д., Луцак Л., Сенютович А. Формирование структуры и свойств износостойкого электродугового покрытия системы Fe-Ti-B-C-Sr. *Инженерия поверхности и реновация изделий: Материалы 18-й Международной научно-технической конференции*, Червень 04-08, 2018, Свалява, Киев, 2018. С.70-72.

48. Присяжнюк П.М., Андрусин Р.В. Електродугові покриттів із порошкових електродів на основі системи високомарганцева сталь –TiC. *Підвищення надійності машин і обладнання. Increase of Machine and Equipment Reliability: Матеріали 1 ої Міжнародної науково-практичної конференції*, Квітень 17-19, 2019, Кропивницький, ЦНТУ, 2019. С.85-86.

49. Присяжнюк П.М., Сем'яник І.М. Закономірності формування структури та властивостей матеріалів для наплавлення на основі системи  $Fe-Mn-Si-C$ , легованих  $VC$ . *Актуальні напрями матеріалознавства: збільшення ресурсу конструкцій на основі конвергенції сучасних технологій обробки матеріалів*: матеріали міжнародної науково-практичної конференції, Вересень 24-25, 2020, Харків, ХНАДУ, 2020. С.13-19.

50. Присяжнюк П.М., Шлапак Л.С., Сем'яник І.М, Трощук Л.Л. Аналіз впливу кремнію на кристалічну структуру та деякі властивості марганцевого аустеніту. *Инженерия поверхности и реновация изделий*: материалы 20-й Международной научно-технической конференции, Червень 01-05, 2020, Киев, АТМ України, 2020. С.83-86.

51. Присяжнюк П.М., Молчанов А.О. Визначення механічних властивостей твердих розчинів боридів  $Fe_{1-x}Cr_x(Mo, B)_2$  методом віртуального кристалічного наближення. *Матеріали та технології в інженерії (МТІ-2023): інженерія, матеріали, технології, транспорт*: збірник наукових доповідей міжнародної конференції, Травень 16-18, 2023, Луцьк, Вежа-Друк, 2023. С.83-86.

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ</b> .....	28
<b>ВСТУП</b> .....	30
<b>РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ СУЧАСНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ТЕХНОЛОГІЙ ЇХ НАПЛАВЛЕННЯ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ЗНОСО- ТА УДАРОТРИВКИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ВИСОКОМАРГАНЦЕВИХ СТАЛЕЙ І ПЕРСПЕКТИВНИХ СИСТЕМИ ЇХ ЛЕГУВАННЯ</b> .....	40
1.1 Уявлення про механізми зміцнення високомарганцевих сталей.....	42
1.1.1 Склад та властивості серійних зносотривких високомарганцевих сталей.....	42
1.1.2 Теоретичні підходи для опису механізмів деформаційного зміцнення високомарганцевих сталей.....	43
1.2 Теоретичні методи моделювання аустенітної фази для визначення її фізико-механічних характеристик.....	46
1.2.1 Першопринципні ( <i>ab initio</i> ) методи моделювання аустенітної структури.....	46
1.2.2 Термодинамічне моделювання аустенітної фази та інших фаз впровадження.....	51
1.3 Експериментальне визначення впливу легування деякими перехідними металами на структуру та властивості високомарганцевих сталей.....	51
1.4 Матеріали для електродугового наплавлення на основі високомарганцевих сталей.....	55
1.5 Перспективи використання багатокомпонентних карбідних систем для розроблення зносоударотривких покриттів на основі високомарганцевої сталі.....	65
1.6 Особливості розроблення зносоударотривких покриттів на основі систем легування <i>Fe-Mn-(M)-B-C</i> .....	69
1.6.1 Формування фазового складу та властивості покриттів на основі високомарганцевих сталей, легованих бором.....	69
1.6.2 Використання реакційних сумішей тугоплавких металів із карбідом бору у складі систем легування на основі високомарганцевих сталей.....	71
1.7 Аналіз причин виходу з ладу деталей обладнання, що експлуатується за умов ударно-абразивного зношування.....	74
1.7.1 Деталі розмільних агрегатів.....	74
1.7.2 Деталі землерийного обладнання.....	80
1.7.3 Різці вугільних комбайнів та дорожніх фрез.....	86
1.8 Постановка мети та завдань досліджень.....	88
<b>РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ</b> .....	91
2.1 Методика моделювання кристалічних структур фаз у системі «високомарганцева сталь – тугоплавкі сполуки» та їх властивостей, шляхом першопринципних ( <i>ab initio</i> ) розрахунків.....	91
2.1.1 Основні програмні засоби та апаратне забезпечення.....	91
2.1.2 Методика визначення термодинамічних властивостей чистих фаз стехіометричних сполук.....	92

2.1.3	Методика визначення механічних властивостей.....	95
2.1.4	Встановлення параметрів кристалічної структури та механічних властивостей твердих розчинів на основі тугоплавких сполук методом віртуального кристалічного наближення.....	98
2.1.5	Методика <i>ab initio</i> оцінки термодинамічних властивостей неупорядкованих твердих розчинів.....	101
2.2	Методика термодинамічного аналізу фазового складу сплавів для наплавлення в рамках методики <i>CALPHAD</i> .....	103
2.3	Матеріали та методика експериментальних досліджень.....	104
2.3.1	Вихідні матеріали та методика виготовлення дослідних зразків....	104
2.3.2	Визначення фазового, елементного складу та параметрів структури.....	110
2.4	Визначення механічних, триботехнічних та експлуатаційних характеристик.....	112
2.4.1	Визначення макро- та мікротвердості покриттів прямими (індентування) та непрямыми методами.....	112
2.4.2	Визначення твердості методом склерометрії.....	113
2.4.3	Визначення зносотривкості за умов ударно-абразивного зношування.....	115
2.4.4	Визначення зносотривкості за умов тертя ковзання по металевому контртілу.....	116
2.4.5	Визначення зносотривкості за умов газоабразивного зношування.	117
2.4.6	Визначення зносотривкості за умов зношування по вільному абразиву.....	118
2.5.	Висновки до розділу 2.....	120
<b>РОЗДІЛ 3 ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ФАЗ У СИСТЕМІ «ВИСОКОМАРГАНЦЕВА СТАЛЬ – ТУГОПЛАВКІ СПОЛУКИ» НА ОСНОВІ ПЕРШОПРИНЦИПНИХ РОЗРАХУНКІВ.....</b>		121
3.1	Структура і властивості марганцевого аустеніту.....	121
3.2	Порівняльний аналіз електронної будови аустеніту різного формульного складу.....	131
3.3	Структура і властивості багатокomпонентних карбідів за результатами розрахунків методом <i>VCA</i> .....	134
3.4	Електронна структура та властивості боридних фаз типу $M(Mo, B)_2$ ( $M=Fe, Mn$ ) за результатами <i>ab initio</i> розрахунків.....	154
3.4.1	Порівняльний аналіз електронної структури тетрагональних боридів $Mo_2FeB_2$ та $Mo_2MnB_2$ .....	154
3.5	Висновки до розділу 3.....	165
<b>РОЗДІЛ 4 ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ СПЛАВІВ ДЛЯ НАПЛАВЛЕННЯ СИСТЕМИ «ВИСОКОМАРГАНЦЕВА СТАЛЬ-ТУГОПЛАВКІ СПОЛУКИ».....</b>		166
4.1	Алгоритми розрахунку і вибір термодинамічних моделей фаз та їх параметрів.....	166

4.2	Визначення термодинамічних параметрів для складних боридних фаз $Fe(Mo, B)_2$ та $Mn(Mo, B)_2$ та твердих розчинів на їх основі.....	181
4.3	Визначення термодинамічних параметрів для твердих розчинів $Mn$ в карбідних фазах типу $MC$ ( $M=Ti, Nb, Mo, V$ ).....	198
4.4	Формування фазового складу покриттів систем легування $Fe-Mn-C$ та $Fe-Mn-Si-C$ за рівноважних умов.....	202
4.5	Розрахунок термічного циклу та аналіз дифузійних процесів під час наплавлення порошковими стрічками системи $Fe-Mn-C-Si$ .....	207
4.6	Висновки до розділу 4.....	224
<b>РОЗДІЛ 5 ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА ФАЗОВОГО СКЛАДУ СПЛАВІВ СИСТЕМИ «ВИСОКОМАРГАНЦЕВА СТАЛЬ-ТУГОПЛАВКІ СПОЛУКИ».....</b>		
5.1	Формування структури покриттів високомарганцева сталь – тугоплавкий карбід.....	225
5.1.1	Формування структури фазового складу покриттів на основі системи «високомарганцева сталь – $NbC$ ».....	225
5.1.2	Формування структури фазового складу покриттів на основі системи «високомарганцева сталь – $VC$ ».....	233
5.1.3	Формування структури фазового складу покриттів на основі системи «високомарганцева сталь – $TiC$ ».....	239
5.1.4	Формування структури фазового складу покриттів на основі системи «високомарганцева сталь – $Mo_2C$ ».....	246
5.2	Аналіз формування структури та фазового складу покриттів системи ( $Fe$ ) сталь – складний карбід.....	251
5.2.1	Аналіз псевдобінарних діаграм системи $Fe$ -складний карбід.....	251
5.2.2	Формування фазового складу та структури покриття системи $Fe-NbC$ .....	256
5.2.3	Формування фазового складу та структури покриття системи $Fe-(Nb, Mo)C$ .....	259
5.2.4	Формування фазового складу та структури покриттів системи $Fe-(Nb, Ti, Mo)C$ .....	262
5.2.5	Формування фазового складу та структури покриттів системи $Fe-(Nb, Ti, Mo, V)C$ .....	265
5.2.6	Обґрунтування вибору оптимального вмісту електродних матеріалів системи «високомарганцева сталь – тугоплавкий карбід» та формування їх структури і фазового складу.....	269
5.3	Формування структури наплавлених покриттів, наплавлених сплавами системи легування $Fe-Mn-Mo-B-C$ .....	275
5.3.1	Аналіз фазового складу сплавів для наплавлення системи легування $Fe-Mo-B-C$ .....	275
5.3.2	Аналіз фазового складу сплавів для наплавлення системи легування $Fe-Mn-Mo-B-C$ .....	281
5.3.3	Аналіз впливу вмісту впливу тугоплавкої фази на структуру та фазовий склад сплавів для наплавлення системи «високомарганцева сталь – потрійний борид».....	290

5.4 Висновки до розділу 5.....	296
<b>РОЗДІЛ 6 ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ ДЛЯ НАПЛАВЛЕННЯ СИСТЕМИ «ВИСОКОМАРГАНЦЕВА СТАЛЬ – ТУГОПЛАВКІ СПОЛУКИ».....</b>	<b>297</b>
6.1 Результати склерометричних та мікродюрOMETричних досліджень сплавів для наплавлення системи легування <i>Fe–Mo–Mn–B–C</i> .....	297
6.2 Зносотривкість за умов ударно-абразивного зношування.....	301
6.3 Зносотривкість за умов тертя ковзання по сталевому контртілу.....	303
6.4 Зносотривкість за умов газоабразивного зношування.....	307
6.5 Зносотривкість за умов тертя по вільному абразиву .....	308
6.6 Міцнісні характеристики сплавів для наплавлення.....	311
6.7 Висновки до розділу 6.....	313
<b>РОЗДІЛ 7 ОБЛАСТІ ЗАСТОСУВАННЯ СПЛАВІВ ДЛЯ НАПЛАВЛЕННЯ СИСТЕМ «ВИСОКОМАРГАНЦЕВА СТАЛЬ – ТУГОПЛАВКІ СПОЛУКИ».....</b>	<b>314</b>
7.1 Реставрація робочих поверхонь роторів розмільних аргератів.....	314
7.2 Підвищення зносотривкості замків бурильних труб.....	317
7.3 Підвищення зносотривкості конічних різців гірничих машин.....	319
7.4 Підвищення зносотривкості робочих поверхонь дорожніх машин.....	324
7.5 Підвищення зносотривкості робочих поверхонь землерийної техніки.....	326
7.6 Ремонт робочих поверхонь автозчепного пристрою рухомого складу залізничного транспорту.....	329
7.7 Підвищення балістичної стійкості сталевих бронепластин для захисту особового складу.....	331
7.8 Висновки до розділу 7.....	334
ВИСНОВКИ.....	335
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	339
ДОДАТКИ.....	371
ДОДАТОК А.....	372
ДОДАТОК Б.....	377

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

<i>TWIP</i>	— <i>Twinnig Induced Plasticity</i> (пластичність спричинена двійникуванням)
<i>TRIP</i>	— <i>Transformation Induced Placticity</i> (пластичність спричинена фазовим переходом)
<i>SQS</i>	— <i>Special Quasirandom Structures</i> (спеціальні квазінепорядковані структури для імітації непорядкованих твердих розчинів)
<i>CALPHAD</i>	— <i>CALculation of PHAse Diagrams</i> (розрахунок фазових діаграм)
<i>DFT</i>	— <i>Density Fuctional Theory</i> (теорія функціоналу електронної густини)
<i>EAM</i>	— <i>Embedded Atom Model</i> (модель зануреного атома )
<i>GGA</i>	— <i>General Gradient Approximation</i> (узагальнене градієнтне наближення)
<i>PBE</i>	— обмінно-кореляційний функціонал Педью-Берке-Ернзергофа
<i>CEF</i>	— <i>Compound Energy Formalism</i> (формалізм енергії сполук Хіллєрта)
<i>XRD, РФА,</i> <i>in situ</i>	— X-ray diffraction, Рєнгєнєвськєй фазовий аналіз — Формування фаз безпосередньо у процесі отримання матеріалу (покриття)
<i>CBC</i>	— самопоширюючий високотемпературний синтез
<i>ab initio</i>	— квантово-механічні розрахунки із перших принципів
<i>PAW</i>	— <i>Projector Augmented Waves</i> (псевдопотєнциали для проєкційних приєднаних хвиль)
<i>DFPT</i>	— <i>Density Functional Perturbation Theory</i> (теорія збурєнь для функціоналу електронної густини)
<i>QHA</i>	— <i>Quasiharmonic Approximation</i> (метод квазігармонійного наближення для розрахунку термодинамічних властивостей)
<i>F</i>	— вільна енергія Гєльмгольца
<i>G</i>	— вільна енергія Гіббса
<i>H</i>	— ентальпія
<i>S</i>	— ентропія
<i>C<sub>p</sub>, C<sub>v</sub></i>	— теплоємність за сталого тиску та об'єму, відповідно
<i>T, T<sub>c</sub></i>	— температура та температура Кюри, відповідно
<i>V</i>	— об'єм
<i>E</i>	— модуль Юнга
<i>EOS</i>	— <i>Equation Of State</i> (рівняння стану)
<i>B</i>	— модуль всебічного стиску
<i>G</i>	— модуль зсуву
<i><math>\nu</math></i>	— коефіцієнт Пуассона
<i>C<sub>ijkl</sub></i>	— компоненти матриці жорсткості кристалічної структури
<i>VRH</i>	— <i>Voight-Reuss-Hill</i> (усередєнена модель розрахунку модулєв пружності Фойгта-Ройса-Хілла)

<i>HV</i>	— твердість за Віккерсом
$K_{Ic}$	— критичний коефіцієнт інтенсивності напружень <i>I</i> -ої моди руйнування
$E_f$	— енергія формування
$\theta_D$	— температура Дебая
<i>SCF</i>	— <i>Self-Consistent Field</i> (самоузгоджене поле)
<i>SIM</i>	— <i>Structure Inversion Method</i> (метод структурної інверсії для генерування кластерних структур)
<i>ECI</i>	— <i>Effective Cluster Interactions</i> (ефективні кластерні взаємодії)
<i>OM</i>	— оптична мікроскопія
<i>SEM</i>	— <i>Scanning Electron Microscopy</i> (сканівна растрова електронна мікроскопія)
<i>EDS</i>	— <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> (енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія)
<i>BSD</i>	— <i>Back Scattered electron Diffraction</i> (мікроскопічні дослідження в режимі обернено відбитих електронів)
<i>MS</i>	— месбауерівська спектроскопія
$H_s$	— твердість, виміряна методом склерометрії
<i>DOS</i>	— <i>Density Of States</i> (густина електронних станів)
<i>ELF</i>	— <i>Electron Localization Function</i> (функція локалізації електронів)
<i>FS</i>	— <i>Fermi Surface</i> (поверхня Фермі)
$E_F$	— рівень Фермі
<i>BZ</i>	— <i>Brillouin Zone</i> (перша зона Бріллюена)
<i>Y</i>	— узагальнений параметр оптимізації
<i>RDG</i>	— <i>Reduced Density Gradient</i> (зведений градієнт електронної густини)
<i>CE</i>	— <i>Cluster Expansion</i> (кластерне розширення)
$\mu$	— хімічний потенціал
<i>L</i>	— параметр термодинамічної взаємодії між компонентами у фазі
<i>SER</i>	— <i>Stable Element Reference</i> (стандартний стан )
<i>MC</i>	— карбідні фази із структурою <i>NaCl</i>

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Специфіка роботи багатьох видів сталевих деталей переробного, розмельного, землерийного, нафтогазового, вуглевидобувного обладнання, тощо потребує поєднання високої стійкості поверхневого шару матеріалу за умов ударних навантажень та абразивної зносостійкості. Як правило, забезпечення такого поєднання властивостей викликає ряд матеріалознавчих проблем, оскільки забезпечення абразивної зносотривкості сталевих поверхонь шляхом отримання у структурі високої концентрації карбідних та (або) боридних фаз, зокрема хромистих, у більшості випадків призводить до різкого зниження тріщиностійкості наплавленого металу внаслідок крихкого руйнування як армівних фаз, так і структурних складових (насамперед евтектик) за їх участю. Використання вольфрамових матеріалів для наплавлення (зернового та сферичного реліту), з огляду на стійкий тренд до зростання цін вольфрамової сировини на світовому ринку, який посилюється протягом останніх років, у більшості випадків значно знижує рентабельність проведення процесів зміцнення та відновлення деталей. З огляду на це, перспективними матеріалами для наплавлення є такі, що забезпечують формування у структурі покриття тугоплавких сполук  $Ti$ ,  $Nb$ ,  $Mo$ ,  $V$  та ін. із високою (більше 20 ГПа) мікротвердістю, а сировина для їх виготовлення широко представлена на ринку у вигляді порошків сполук та металів і феросплавів із порівняно низькою вартістю.

З іншого боку забезпечення ударної стійкості наплавлених покриттів зазвичай досягається шляхом використання сплавів здатних у процесі динамічних навантажень зазнавати фазових переходів або субструктурного зміцнення шляхом мікродвійникування. Таким чином, найбільш поширеними у практиці електродугового наплавлення ударостійких покриттів є сплави системи легування  $Fe-Mn-C$  (інколи  $Fe-Mn-Cr-C$ ) із елементним складом, що дозволяє отримати у покриттях структурні аналоги  $TWIP$  або  $TRIP$  сталей. Однак, абразивна зносостійкість таких покриттів за умов безударного абразивного зношування, де домінує мікрорізання, є

порівняно низькою та знаходиться на рівні середньовуглецевих сталей без термообробки.

Проблемі створення покриттів на основі заліза із високою зносо- та тріщиностійкістю присячені роботи З.А. Дурягіної, Л.С. Малінова, М.І. Пашечка, О.В. Пилипченка, І.К. Походні, Г.В. Похмурської, В.І. Похмурського, М.М. Студента, В.В. Чигарьова, Л.Д. Луцака, Д.Л. Луцака, *R. Choteborsky, V. Jankauskas, D. J., J. Wang* та ін., дослідження фізико-хімічної взаємодії у системах тугоплавка сполука – сталь, перспективних для створення зносостійких покриттів та теоретичних аспектів моделювання аустенітної структури проведені у працях Г.А. Баглюка, П.І. Лободи, А.А. Бондара, Т.Я. Веліканової, А.Д. Панасюк, Т.М. Радченка, В.А. Татаренка, А.М. Тимошевського, *D. Djurovic, B. Hallstedt, W. Huang, E. Kozeschnik, L. Kunz, J. Miettinen, A. Ostapovets, A. Van de Walle*, та ін.

Серед основних труднощів вибору системи легування покриттів із високомарганцевих сталей є забезпечення їх абразивної зносостійкості шляхом формування у структурі твердих тугоплавких фаз поряд із збереженням здатності до інтенсивного зміцнення під час пластичної деформації, спричиненої динамічними навантаженнями, тобто ефективний розподіл розчиненого марганцю між аустенітом та армівною фазою. Крім того, важливим, із практичної точки зору, аспектом є технологічність нанесення покриттів наплавленням, яка визначається легкістю формування шва, відсутністю дефектів та потреби у проведенні супутньої або завершальної термічної обробки.

Аналіз результатів сучасних досліджень показує, що при виборі систем легування матеріалів для наплавлення проявляється тенденція до ширшого застосування багатоконпонентних, у тому числі, й високоентропійних сплавів та карбідів перехідних металів. Такі підходи є перспективними для розроблення нових систем легування високомарганцевих сталей з позиції забезпечення формування у структурі стабільних карбідних фаз оптимального, з позиції забезпечення зносоударотривкості, складу. Іншим перспективним напрямком створення таких покриттів, є використання для наплавлення порошкових електродів, шихта яких містить реакційні суміші, що забезпечують *in-situ* формування твердих фаз у

структурі марганцевої сталі. Таким чином, розроблення нових наукових основ створення зносо- та ударотривких покриттів на основі високомарганцевих сталей, яке базується на виборі оптимальної системи їх багатокomпонентного легування тугоплавкими карбідами, а також шляхом формування зносотривких фаз безпосередньо у процесі електродугового наплавлення є актуальною науково-прикладною проблемою в галузі матеріалознавства, вирішення якої дозволяє отримувати покриття для зміцнення робочих поверхонь обладнання, яке працює за умов поєднання ударного та абразивного зношування із різною часткою впливу кожного з них.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана на кафедрі будівництва та енергоефективних споруд Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу (ІФНТУНГ), є складовою частиною наукової тематики ІФНТУНГ і, зокрема, містить результати, отримані в межах науково-дослідних робіт, що виконувались за рахунок видатків держбюджету: «Розроблення дисперсно-зміцнених композитних покриттів для деталей та інструментів, які експлуатуються в абразивних та агресивних середовищах» (номер державної реєстрації 0139U005993, 2017–2018 рр.) (виконавець), «Розробка методів і засобів підвищення експлуатаційних характеристик робочих поверхонь технічного оснащення об'єктів безпекової інфраструктури» (номер державної реєстрації РК 0120U102113, 2020–2021 рр.) (відповідальний виконавець), «Розробка екологічно чистої технології хромування у проточному електроліті довгомірних деталей зі складною топологією поверхні (номер державної реєстрації РК 0121U109591, 2021–2022 р.р.) (виконавець), «Розроблення конструкцій та технологій виготовлення, захисту і ремонту нарізевих з'єднань з покращеними експлуатаційними характеристиками» (номер державної реєстрації 0122U002082, 2022-2023 р.р.) (виконавець), Розроблення матеріалів для нанесення зносоударотривких покриттів системи «високомарганцева сталь – тугоплавкі сполуки» електродуговим наплавленням (номер державної реєстрації 0123U101858, 2023-2025 р.р.) (керівник теми), а також гранту Королівського Товариства (UK) «*Tungsten-free superhard*

*materials: Earth-abundant metal ternary borides solid solutions»* (№ IES\R2\232244 (Worktribe ID: 12795268, 2023-2024 p.): (координатор із боку України).

**Мета і завдання дослідження.** Мета – встановити закономірності формування структури, фазового складу і властивостей електродугових наплавлених покриттів на основі високомарганцевої сталі та розробити нові системи їх легування тугоплавкими сполуками для забезпечення одночасно високої зносо- та ударотривкості поверхонь сталевих деталей.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі основні завдання:

- розробити модель кристалічної структури марганцевого аустеніту для теоретичного аналізу його фізико-механічних характеристик в рамках теорії функціоналу електронної густини із використанням сучасних програмних засобів;

- визначити оптимальний склад армівних фаз для покриттів на основі високомарганцевої сталі, шляхом теоретичного аналізу термодинамічних, механічних властивостей та електронної структури твердих розчинів на основі карбідних фаз із структурою *NaCl* системи *Ti-Nb-Mo-V-C* із еквімолярним вмістом металевих компонентів, а також тетрагональних боридів  $Mo_2(Fe_{1-x},Mn_x)B_2$ ;

- встановити термодинамічні параметри, які визначають розчинність *Mn* у карбідних фазах із структурою *NaCl* системи *Ti-Nb-Mo-V-C* і потрійному бориді  $Mo_2FeB_2$  та, на основі цього, розробити базу даних термодинамічних функцій для прогнозування фазового складу сплавів для наплавлення систем легування *Fe-Ti-Mo-Nb-V-Mn-C-Si* та *Fe-Mo-Mn-B-C* із використання методики *CALPHAD*.

- провести аналіз впливу легування високомарганцевої сталі кремнієм на формування їх фазового складу за рівноважних умов та кінетику виділення цементиту за нерівноважних умов, які відповідають термічному циклу електродугового наплавлення покриттів порошковими електродами;

- дослідити фазовий склад, мікроструктуру та властивості наплавлених покриттів систем «високомарганцева сталь – простий карбід», «*Fe* – складний карбід», та «високомарганцева сталь – потрійний борид» та оптимізувати системи легування порошкових електродних матеріалів, що забезпечують структуру високомарганцевої *TWIP* сталі, армованої тугоплавкими сполуками;

– розробити нові та удосконалити існуючі методики визначення абразивної та ударно-абразивної зносотривкості наплавлених покриттів та провести порівняльний аналіз розроблених матеріалів із серійними;

– розробити порошкові електродні матеріали та технологію наплавлення із їх використанням, для зміцнення робочих поверхонь деталей і вузлів переробного, землерийного, гірничого, нафтогазового та ін. обладнання.

**Об’єкт дослідження.** Процеси формування покриттів системи «високомарганцева сталь – тугоплавкі сполуки» під час наплавлення порошковими електродними матеріалами.

**Предмет дослідження.** Закономірності формування фазового складу і структури покриттів системи системи «високомарганцева – тугоплавка сполука» у процесі електродугового наплавлення та їх зносотривкість, залежно від компонентного складу порошкових електродних матеріалів.

**Методи дослідження.** Теоретичні дослідження проводились шляхом термодинамічного моделювання фазової рівноваги у багатокомпонентних системах методом *CALPHAD* із застосуванням підґраткової моделі та алгоритму мінімізації вільної енергії М. Хіллера, а також із використанням розрахунків у рамках теорії функціоналу електронної густини (*DFT*) в узагальненому градієнтному наближенні (*GGA*) із обмінно-кореляційними функціоналами Пердью-Бурке-Ернзергофа (*PBE*) для визначення параметрів кристалічної структури, енергетичних та механічних характеристик.

Експериментальні дослідження проводились із застосуванням сканівної електронної та оптичної мікроскопії, мікрорентгеноспектрального та рентгенівського фазового аналізу, мессбауерівської спектроскопії, методів визначення твердості та тріщиностійкості, триботехнічних досліджень, склерометрії, розроблених та удосконалених методик визначення зносотривкості за умов абразивного, газо- та ударно-абразивного зношування.

#### **Наукова новизна результатів:**

1. Запропоновано концепцію розроблення зносоударотривких сплавів для електродугового наплавлення, яка ґрунтується на поєднанні термодинамічного

аналізу, моделювання неупорядкованих твердих розчинів в рамках теорії функціоналу електронної густини, досліджень фазового складу, структури та властивостей для систем легування *Fe-Ti-Nb-Mo-V-Mn-Si-C* та *Fe-Mn-Mo-B-C*.

2. Вперше, на основі аналізу експериментальних мессбауерівських спектрів легованого марганцевого аустеніту, сформованого під час електродугового плавлення встановлено, що у його кристалічній ґратці найбільш ймовірними розташуваннями *Mn* є перша та друга координаційні сфери по відношенню до атома вуглецю, який знаходиться у центральній октаедричній порі, що дозволило створити модель кристалічної структури марганцевого аустеніту у вигляді надґратки із антиферомагнітним упорядкуванням, яка містить 33 атоми ( $C_1Fe_{24}Mn_8$ ) та розрахувати його фізико-механічні властивості, що впливають на характер деформаційного зміцнення.

3. Отримала подальший розвиток теорія моделювання неупорядкованих твердих розчинів на основі тугоплавких сполук із використанням підходів віртуального кристалічного наближення, спеціальних квазінеупорядкованих структур та кластерного розширення, що дозволило встановити оптимальний склад карбідної ( $(Nb_{0.3}Ti_{0.3}Mo_{0.3})C$ ) та боридної ( $Mo_2(Fe_{0.75}Mn_{0.25})B_2$ ) фаз, для зміцнення наплавлених шарів на основі високомарганцевих сталей.

4. Вперше, із використанням розрахунків у рамках *DFT*, отримано термодинамічні параметри, які визначають розчинність *Mn* у фазах  $(M,Mn)C$ , де  $M=Nb, Ti, Mo$  та *V* (просторова група *Fm-3m*) та  $Mo_2(Fe_x,Mn_{1-x})B_2$  (просторова група *P4/mbm*), що дозволило розробити базу даних термодинамічних функцій для розрахунку фазової рівноваги методом *CALPHAD* у системах легування *Fe-Mn-M-Si-C* та *Fe-Mn-Mo-B-C* та концентраційних діапазонах, що відповідають типовим елементним складам покриттів, наплавлених порошковими електродними матеріалами.

5. Запропоновано новий емпіричний параметр ( $\delta\mu=+22905$  Дж/моль), який забезпечує підвищення точності розрахунку енергії формування боридних фаз молібдену в рамках *DFT* до рівня  $\pm 1$  ккал/моль та вперше встановлено, що енергія

формування тетрагонального бориду  $Mo_2MnB_2$  (просторова група  $P4/mbm$ ) становить  $-44698$  Дж/моль.

6. Вперше встановлено, що додаткове легування шихти порошкових електродів, які забезпечують у структурі наплавленого покриття марганцевий аустеніт карбідами  $Nb$  та  $Ti$  у кількості до 20 об. % забезпечує формування аустеніто-карбідної структури, де карбідні фази середнім розмірами 4 мкм і 2 мкм, відповідно, характеризуються кубоїдною формою та рівномірним розташуванням, в той час як легування карбідами  $Mo$  та  $V$  в аналогічних кількостях призводить до виділення карбідних фаз у вигляді прошарків по границях аустенітних зерен, разом із цим у всіх випадках у структурі виявлено марганцевий аустеніт, а покриття характеризуються здатністю до наклепу.

7. Вперше досліджено закономірності формування структури та фазового складу сплавів для наплавлення на основі  $Fe$ , легованого еквімолярними кількостями карбідів у комбінаціях  $NbC$ ,  $NbC+Mo_2C$ ,  $NbC+Mo_2C+TiC$  та  $NbC+Mo_2C+TiC+VC$  та встановлено, що таке легування призводить, відповідно, до формування: стабільної карбідної ГЦК фази, розчину  $(Nb,Mo)C$ , який співіснує із карбідом  $M_6C$ , розчину  $(Nb_{0.3}Ti_{0.3}Mo_{0.3})C$  та розчину  $(Nb,Ti,Mo,V)C$ , який співіснує із  $\eta$ -карбідом, що дозволило отримати розчин  $(Nb_{0.3}Ti_{0.3}Mo_{0.3})C$  у вигляді армівної фази для марганцевого аустеніту та розробити сплав для наплавлення складу 360Г15М6Б6Т3С3Ф, який характеризується рівнем твердості: 47 HRC – у вихідному стані та 57 HRC після деформаційного зміцнення, а також абразивною зносотривкістю, на рівні покриттів, наплавлених серійними високохромистими сплавами Т–620, поряд із ударотривкістю вищою, порівняно з ними, на порядок.

8. Вперше встановлено, що введення до складу шихти порошкових електродів, які забезпечують формування у покритті структури високомарганцевої сталі реакційної суміші  $Mo+B_4C$  із еквімолярною кількістю  $Mo$  та  $B$  призводить до *in-situ* формування у процесі наплавлення твердих розчинів на основі тугоплавких потрійних боридів  $Mo_2(Fe_{0.75}Mn_{0.25})B_2$  у вигляді фаз із ограненою формою, розмірами від 5 до 30 мкм та мікротвердістю  $\sim 23$  ГПа, наявність яких у кількості  $\sim 30$  об. % дозволяє забезпечити твердість 63–65 HRC (тип наплавленого металу 70M24Г13P3)

та абразивну зносотривкість наплавлених покриттів, на рівні покриттів одержаних шляхом наплавлення серійними вольфрамовими сплавами систем  $WC-Ni$  та  $WC-Fe$ .

### **Практична цінність одержаних результатів.**

1. За результатами проведених теоретичних та експериментальних досліджень, а також стендових та промислових випробувань було розроблено та впроваджено у виробництво на базі ТзОВ МНВЦ «Епсілон ЛТД» два типи нових порошкових електродних матеріалів складу  $360Г15М6Б6Т3С3Ф$  (марка СП-КР-1-1К) та  $70М24Г13Р3$  (марка СП-КР-1-1Б) для наплавлення (у вигляді дротів та стрічок) та технологію нанесення покриттів.

2. Зносотривке наплавлення розробленим сплавом  $360Г15М6Б6Т3С3Ф$  апробовано та впроваджено на підприємствах, зокрема на «АТ Івано-Франківський локомотиворемонтний завод» для відновлення робочих поверхонь автозчепів СА–3, ПрАТ «Побережський завод пресових агрегатів» з метою реставрації замків бурильних труб марки ЗПК-127 ( $D=127$  мм за ГОСТ Р 50864-96), а також для реставрації робочих поверхонь роторів дробарок *PULVOMATIC* моделі 1145 із виробництва щебню.

3. Розроблений сплав  $70М24Г13Р3$  було застосовано для зміцнення корпусів конічних різців гірничих машин та дорожніх фрез *Wirtgen 1000 DC* («КП Муніципальна дорожня компанія»), зубів екскаваторів *JCB*, виготовлених із сталі Гадфільда, а також для підвищення балістичної стійкості бронепластин для захисту особового складу із сталі *Armoх® 440T* відповідно до 4-го класу захисту.

4. Розроблено базу даних термодинамічних функцій (формат *TDB*) багатокомпонентних систем  $Fe-Ti-Nb-Mo-V-Mn-Si-C$  та  $Fe-Mn-Mo-B-C$ , яка інтегрується у сучасні комерційні (*Thermo-Calc*) та некомерційні (*OpenCalphad*) програмні засоби для розрахунку діаграм фазової рівноваги.

5. Розроблено пристрої та методи для визначення абразивної зносотривкості за умов газоабразивного зношування та зношування по закріпленому та незакріпленому абразиву, які захищено патентами України (№ 119278, № 122253, № 122254, № 139773, №126751, №125009).

6. Результати дисертаційного дослідження впроваджено у навчальний процес ІФНТУНГ для підготовки бакалаврів зі спеціальності 131 Прикладна механіка (дисципліна «Матеріалознавство») та докторів філософії зі спеціальності 132 Матеріалознавство (дисципліни «Матеріалознавство» та «Порошкова металургія»).

#### **Особистий внесок здобувача.**

При проведенні досліджень, результати яких опубліковано у співавторстві, автору належать: формулювання завдань дослідження [1,2,6,8,10,27,33,35,36,38,39,46], виготовлення дослідних зразків та проведення експериментів [5,15,17,20,31,32,49], аналіз мікроструктури та фазового складу [2,7,11,19,24,26,40,43,44], обґрунтування планів експериментів [6,13,22,25,27,34,37,47,], проведення розрахунків [3,14,18,21,28,29,41,50,51], аналіз, інтерпретація та систематизація результатів [4,7,16,25,26,28,40,42,45,48], формулювання висновків [5,9,19,12,23,30,40,41].

Здобувач висловлює глибоку подяку Роп'яку Любомиру Ярославовичу, доктору технічних наук, професору, професору кафедри комп'ютеризованого машинобудування Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу за консультування та всебічну підтримку під час підготовки дисертації. Автор висловлює вдячність за допомогу у проведенні спільних досліджень методом електронної мікроскопії д.т.н., с.н.с. С.А. Корнію, д.т.н., с.н.с., В.А. Винарю та к.т.н., м.н.с. М.Я. Головчуку; мессбауерівської спектроскопії – д.ф-м.н., проф. В.О. Коцюбинському; рентгенівського фазового аналізу – к.х.н. В.В. Березовцю, проведення теоретичних досліджень із використанням високопродуктивного кластера – *PhD, Di Tommaso D.* Виготовлення дослідних та промислових зразків електродних матеріалів для нанесення покриттів проводилось спільно із к.т.н. Л.Д. Луцаком, визначення зносотривкості за умов абразивного зношування – к.т.н. Луцаком Д.Л. та доц. Бурдою М.Й. Автор висловлює вдячність колективу ТзОВ Міжгалузевий науково-виробничий центр «Епсілон ЛТД» та директору к.т.н. Пилипченку О.В. за надання практичних та методичних рекомендацій, обладнання для виготовлення електродних матеріалів та проведення дослідного та промислового наплавлення.

### **Апробація результатів дисертації.**

Основні результати дисертації доповідалися, обговорювалися та отримали позитивну оцінку на вітчизняних та міжнародних конференціях: «Машини, обладнання і матеріали для нарощування вітчизняного видобутку та диверсифікації постачання нафти і газу» (Івано-Франківськ, 2016); «*NDT Days 2016 «XXXI International Conference „Defectosopia ’16”»* (Sozopol, 2016.); «Підвищення надійності машин і обладнання» (Кіровоград, 2016, 2018); «*X Międzynarodowa konferencja techniki urabiania»* (Kraków, 2017); «Инженерия поверхности и ренновация изделий» (Свалява, 2018); «Підвищення надійності машин і обладнання. *Increase of Machine and Equipment Reliability»* (Кропивницький, 2019); «*17th International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, ICPTTFN»* (Івано-Франківськ, 2019); «Инженерия поверхности и реновация изделий» (Київ, 2020); «*ITTAP 2021 The 1st International Workshop on Information Technologies: Theoretical and Applied Problems 2021»*, (Тернопіль, 2021); «*HERVICON+PUMPS-2020»* (Суми, 2020); 1-ша віртуальна Міжнародна науково-технічна конференція «Пошкодження матеріалів під час експлуатації, методи його діагностування і прогнозування» (Тернопіль, 2021); «Актуальні напрями матеріалознавства: збільшення ресурсу конструкцій на основі конвергенції сучасних технологій обробки матеріалів» (Харків, 2020). «Матеріали та технології в інженерії (*MTI-2023*): інженерія, матеріали, технології, транспорт» (Луцьк, 2023).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 51 наукова праці, із них 28 статей у наукових періодичних виданнях України та інших країн, із яких 15 у виданнях, що індексуються у наукометричних базах *Scopus* та (або) *Web of Science*, 2 розділи у колективних монографіях, 4 тези конференцій, що індексуються у *Scopus* 10 – матеріалів та тез доповідей на Всеукраїнських та міжнародних конференціях, 6 патентів України на винахід, 1 – патент України на корисну модель.

**Структура і обсяг роботи.** Дисертація складається зі вступу, 7 розділів, які містять 185 рисунків та 17 таблиць, загальних висновків, а також списку використаних джерел із 303 найменувань та додатків. Обсяг основного тексту дисертації становить 309 сторінок, а повний обсяг роботи – 384 сторінки.

## РОЗДІЛ 1

### АНАЛІЗ СУЧАСНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ТЕХНОЛОГІЙ ЇХ НАПЛАВЛЕННЯ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ЗНОСО- ТА УДАРОТРИВКИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ВИСОКОМАРГАНЦЕВИХ СТАЛЕЙ І ПЕРСПЕКТИВНИХ СИСТЕМИ ЇХ ЛЕГУВАННЯ

Аналіз основних сучасних напрямків інженерії поверхні спрямованих на підвищення експлуатаційних характеристик сталевих поверхонь, які працюють у складних умовах, викликаних абразивним зношуванням за значних ударних навантажень показує, що електродугове наплавлення покриттів із високолегованих сплавів залишається одним із найбільш ефективних, рентабельних та технологічно гнучких методів забезпечення зносотривкості [1,2]. Поширеним підходом у розробленні електродних матеріалів для наплавлення, є вибір їх систем легування із міркувань забезпечення елементного складу ідентичного до базових сталей [3] (швидкоріжучих, типу *Hardox*, жаро-, корозійно-, зносотривких та ін.). Це дозволяє забезпечити ідентичний елементний склад покриття та основи, однак враховуючи специфіку структуроутворення наплавленого шару, оптимальний рівень його властивостей може бути забезпечений лише за умов проведення необхідної термічної обробки, яка не завжди буде оптимальною для основного матеріалу. Яскравим прикладом цього, є наплавлення серійними електродними матеріалами на основі швидкоріжучої сталі – *OK Tooltrode 60* бренду *ESAB* [4] та їх аналогами інших брендів, яке поряд із супутнім нагріванням у процесі наплавлення, вимагає необхідної для швидкоріжучих сталей термообробки, яку здійснюють шляхом багатократного відпускання наплавленого покриття. Це негативно позначається як на рентабельності зносотривкого наплавлення так і на його технологічності, особливо у випадку великогабаритних деталей. З цієї позиції, наплавлення ударостійких покриттів матеріалами аналогічними за хімічним складом до базових високомарганцевих сталей має суттєві переваги, оскільки необхідності у кінцевій термічній обробці наплавлених шарів немає. Однак, за умов повільного охолодження наплавленого шару, формування повністю однофазової аустенітної структури, оптимальної для

забезпечення зносотривкості не завжди досягається, тому система легування таких електродних матеріалів потребує внесення коректив у напрямку забезпечення стабільності аустенітної та ускладнення формування цементитної фаз. Іншою важливою перевагою наплавлення матеріалами на основі високомарганцевих сталей, зокрема у вигляді порошкових стрічок, є можливість додавання до їх складу значної (до 20 ат. %) кількості карбідоутворюючих та/або боридоутворюючих елементів, тоді як додавання таких елементів у литу високомарганцеву сталь призводить до погіршення ливарних властивостей, аж до виникнення тріщин у виливках за вмісту легуючих елементів у кількостях понад 1–2 мас. % [5,6]. Класичні підходи, які полягають у поєднанні високохромистих та високомарганцевих сплавів, наприклад у таких електродних сплавах як ЦН-11 (250X10Г10), ЭТН-2 (300X7Г6С), сталініт (350X7Г7С) не забезпечують високого рівня ударостійкості та деформаційного зміцнення через наявність жорсткого каркасу із евтектики на основі карбідів  $M_7C_3$ , яка утворює замкнуті об'єми із аустенітною фазою та обмежує простір для її зміцнення шляхом деформації. Відповідно, за умов використання матеріалів такого типу, суттєвої різниці між твердістю у вихідному та наклепаному стані для наплавлених шарів не спостерігається.

Таким чином, для поверхневих шарів на основі високомарганцевих сталей найбільш сприятливою є матрично-армована структура, яка може бути отримана, зокрема шляхом легування тугоплавкими перехідними металами IV-VI групи періодичної системи елементів у різних комбінаціях із вуглецем та бором, які забезпечують утворення твердих армівних фаз. Серед основних вимог до таких фаз можна виділити наступні: висока термодинамічна стабільність за умов електродугового наплавлення та тугоплавкість; характер структуроутворення, що забезпечує їх виділення у вигляді рівномірно розподілених включень у структурі сталі, які не утворюють каркасних структур та, відповідно, забезпечують композиційну будову поверхневого шару; висока змочуваність розплавом високомарганцевої сталі поряд із низькою взаємною розчинністю, особливо по відношенню до  $Mn$  в армівній фазі. Крім цього, система легування електродних матеріалів повинна забезпечувати достатній рівень технологічності наплавлення,

який визначається легкістю формування шва та розтікання розплаву, стабільності горіння дуги, відсутності пор, тріщин лікваций і т. п. Враховуючи необхідність забезпечення сукупності вище наведених характеристик, розроблення системи легування передбачає використання багатокомпонентних систем із прогнозованим фазовим складом поряд із використанням методик визначення зносотривкості за різними схемами взаємодії із абразивним середовищем.

## 1.1 Уявлення про механізми зміцнення високомарганцевих сталей

### 1.1.1 Склад та властивості серійних зносотривких високомарганцевих сталей

Високомарганцеві сталі є першими високолегованими сталями, вироби із яких почали виготовляти серійно. Їх склад було запатентовано Р. А. Гадфільдом (*R.A. Hadfield*) патентами Англії № 200 та США № 303150 у 1883 та 1884 р., відповідно. Вміст *Mn* у таких сталях знаходився у досить широкому діапазоні 7–20 мас. %, а вміст *C* – у діапазоні концентрацій характерних для сталей, без вказання конкретних значень. Поступове вдосконалення складу високомарганцевих сталей дозволило встановити оптимальні значення співвідношень між *Fe*, *C* та *Mn* для отримання високого комплексу таких властивостей як твердість, пластичність та здатність до інтенсивного деформаційного зміцнення.

Типовим представником високомарганцевих литих сталей є сталь 110Г13Л, що виготовляється за ГОСТ 977-88 та її аналоги, що представлені на світовому ринку (табл. 1.1) характеризуються здатністю до експлуатаційного зміцнення у діапазоні від 200–300 до 450–550 *HВ*, а характер кривої деформація зміцнення є близьким до лінійної залежності [7]. Такий характер зміни властивостей може бути отриманий лише за умов наявності повністю аустенітної структури, яка за стандартних умов є нестабільною. Тому необхідним етапом у термічній обробці таких сталей є термообробка, яка полягає у аустенізації за температур 1100 – 1150 °С та подальшому швидкому охолодженні, наприклад шляхом гартування у воді, яка забезпечує наявність у структурі метастабільного аустеніту.

Таблиця 1.1 – Порівняльна характеристика високомарганцевих сталей, представлених на світовому ринку [8]

Країна	Марка (стандарт)	Вміст основних легуючих елементів				$\sigma_{0.2}$ МПа	$\sigma_b$ МПа	<i>HB</i> (після литва)	$\delta$ %
		<i>C</i>	<i>Mn</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>				
Україна та країни СНД	<i>110G13L (GOST)</i>	0.9–1.2	11.5–14.5	0.4–0.9	$\leq 0.3$	355–400	735–800	190	25
США	<i>A128 grade A (AISI)</i>	1.2	12.5	0.4	1.5	350	800	200	–
Німеччина (ЄС)	<i>GX120Mn12 X120Mn12, 1.3401 (ISO, DIN)</i>	1.2	12	0.4	1.5	350	800–1000	–	40
Австрія	<i>BÖHLER K700 (бренд)</i>	1.23	12.5	0.40	–	350	800–1000	–	35
Франція	<i>Z120M12M (AFNOR NF)</i>	1.1–1.4	11–14	$\leq 1$	–	300–500	–	250	45
Японія	<i>SCMn H12 (JIS)</i>	1.05–1.35	16–19	0.3–0.9	1.5–2.5	–	–	300	–
Китай	<i>ZGMn13-1 (GB)</i>	1–1.45	11–14	–	0.3–1	–	635–637	229	20

### 1.1.2 Теоретичні підходи для опису механізмів деформаційного зміцнення високомарганцевих сталей

Аналіз даних, наведених у роботах [7,9,10] показує, що деформаційне зміцнення високомарганцевої сталі може відбуватись шляхом двійникування, утворення мартенситу деформації або одночасним розвитком цих процесів. Домінуючий вплив того чи іншого механізму визначається енергією дефектів запакування ( $SFE$ ), яка у свою чергу є складною функцією від елементного складу, термодинамічних характеристик та особливостей деформації на мікрорівні. Відповідно до моделі запропонованої у роботі [9],  $SFE$  може бути визначена як сума вкладу енергії Гіббса фазового перетворення, на границі із вихідним аустенітом ( $SFE_i$ ), впливу енергії мікродоформаций ( $SFE_{em}$ ) та температурного перепаду у зоні деформації ( $\Delta SFE_T$ ):

$$SFE = SFE_i + SFE_{em} + SFE_T, \quad (1.1)$$

де значення параметра  $SFE_i$  відповідно до даних роботи [11] розраховується за формулою:

$$SFE_i = 2 \cdot \rho_A \cdot \Delta G(T) + 2 \cdot \sigma_e, \quad (1.2)$$

у якій  $\rho_A$  – молярна щільність поверхні у площині  $\{111\}$ , моль/м<sup>2</sup>;  $\Delta G(T)$  – температурна залежність молярної енергії Гіббса фазового перетворення для даного елементного складу аустенітної фази;  $\sigma_e$  – емпіричний параметр, що характеризує енергію, яка припадає на одиницю площі між аустенітом та мартенситом, який утворюється у результаті деформації (для аустенітних марганцевих сталей  $\sigma_e = 8$  мДж/м<sup>2</sup> [12]). Вплив мікротреформацій за даними [13] визначається за рівнянням:

$$SFE_{em} = \frac{K_{111} \cdot \omega_1 \cdot G \cdot a_0 \cdot \varepsilon_{50}^2}{\sqrt{3} \cdot \pi \cdot f_a} \cdot A^{-0.37}, \quad (1.3)$$

де  $K_{111}$ , та  $\omega_0$  – константи, які залежать від геометрії кристалічної ґратки, які для аустеніту становлять 28 та 1/6, відповідно;  $a_0$  – параметр кристалічної ґратки;  $G$  – модуль зсуву;  $\varepsilon_{50}^2$  – усереднена мікротреформація кристалу на відстані 50 Å у напрямку кристалічної ґратки;  $f_a$  – ймовірність утворення дефектів запакування;  $A$  – коефіцієнт анізотропії, запропонований Зеннером [14], який визначається на основі компонентів тензора пружності ( $C_{ij}$ ) та для кристалів із кубічною симетрією :

$$A = \frac{C_{44}}{C_{11} + C_{12}}. \quad (1.4)$$

Зміна енергії дефектів запакування, яка спричинена теплотою, що генерується у процесі пластичної деформації за даними наведеними у роботі [15] розраховується як:

$$SFE_T = SFE_i \cdot \left( T_0 + \int_0^\varepsilon \frac{\eta_\varepsilon}{\rho_A \cdot C_v} \cdot \sigma(\varepsilon) \cdot d\varepsilon \right) - SFE(T_0), \quad (1.5)$$

де  $\rho_A$  – густина фази;  $T_0$  – температура до деформації,  $\sigma(\varepsilon)$  та  $\varepsilon$  – напруження та деформація, відповідно;  $\eta_\varepsilon$  – коефіцієнт, який враховує теплові втрати (за їх відсутності  $\eta_\varepsilon = 1$ ). Експериментальна перевірка рівняння (1.1) для високомарганцевих (22–26 % Mn) сталей (рис. 1.1, а, б) показує, що для вмісту вуглецю до 0.4 мас. % деформаційне зміцнення відбувається шляхом мартенситного перетворення або (для концентрацій  $C \sim 0.4$ ) однакового вкладу мартенситного перетворення та мікродвійникування. Підвищення вмісту вуглецю понад 0.4 мас. % призводить до того, що механізм зміцнення за рахунок двійникування стає домінуючим та, за концентрацій що перевищують 0.6 мас. %, мартенситна фаза у структурі практично не виявляється.

Взаємозв'язок між енергією дефектів запакування та механізмом деформаційного зміцнення марганцевого аустеніту також було виявлено у роботі [16], як за результатами теоретичного аналізу так і мікроскопічних та фрактографічних досліджень зразків із висомарганцевих сталей (із 0.6–0.8 мас. % C), які випробовували на міцність під час розтягування. Узагальнена “карта” приналежності високомарганцевих сталей до класу *TRIP* або *TWIP* сталей, залежно від значення енергії дефектів запакування (рис. 1.2, *a*) показує, що енергетична межа, вище якої відбувається зміцнення шляхом утворення двійників деформації (рис. 1.2, *б*) становить 20 мДж/м<sup>2</sup>, що відповідає даним наведеним у роботі [9]. Такий перехід між механізмами зміцнення на думку авторів [16] пов'язаний у тому числі із формуванням стійких кластерів *CMn<sub>6</sub>*, які формуються навколо атому, вуглецю, розміщеного у центральній октаедричній порі ґратки аустеніту.

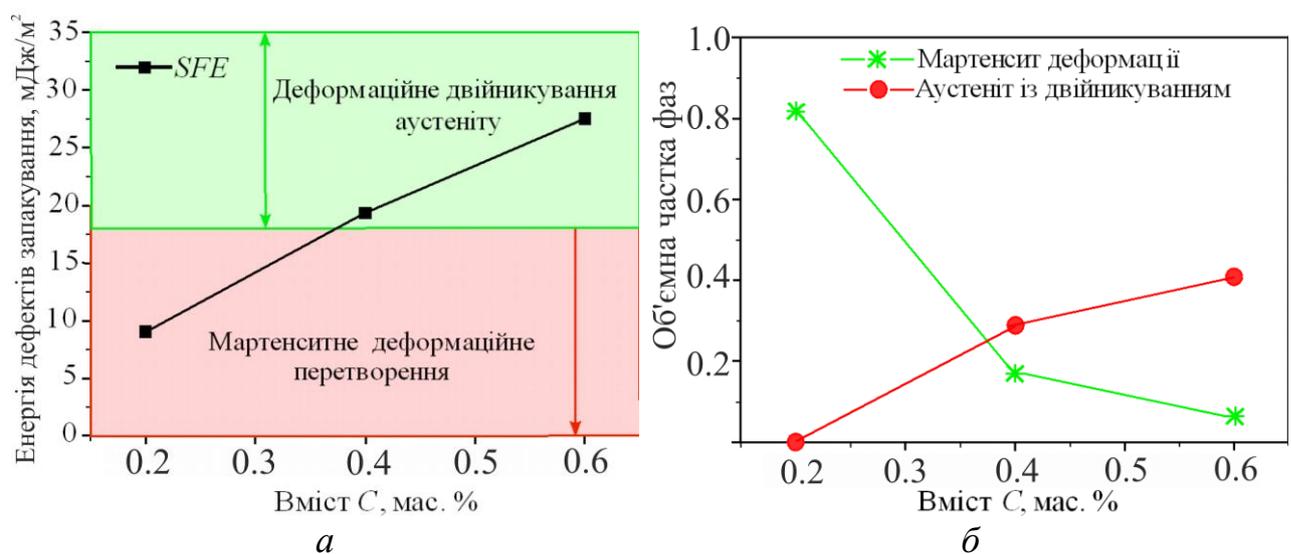


Рисунок 1.1 – Вплив вмісту C у високомарганцевих сталях на енергію дефектів запакування та домінуючий механізм деформаційного зміцнення (*a*) і об'ємну частку фаз у деформованих зразках (*б*) за даними [9]

Таким чином, узагальнення результатів даних робіт [9,16,17] показує, що оптимальний комплекс механічних властивостей високомарганцевих сталей припадає на значення енергії дефектів запакування у діапазоні 20–40 мДж/м<sup>2</sup>. Їх структура під час розвитку деформації зазнає двійникування, яке, в основному, забезпечує деформаційне зміцнення шляхом прояву динамічного ефекту Холла-

Петча за рахунок утворення внутрішньозернових бар'єрів, які гальмують (скорочують пробіг) дислокацій. Переважна більшість високомарганцевих сталей, які використовуються для виготовлення деталей, що експлуатуються за умов ударно-абразивного зношування відноситься саме до такого типу, тому вибір співвідношення між  $Mn$  та  $C$  у сталевій основі покриттів для їх зміцнення та (або) відновлення повинен відповідати аналогічній енергетичній області дефектів запакування.

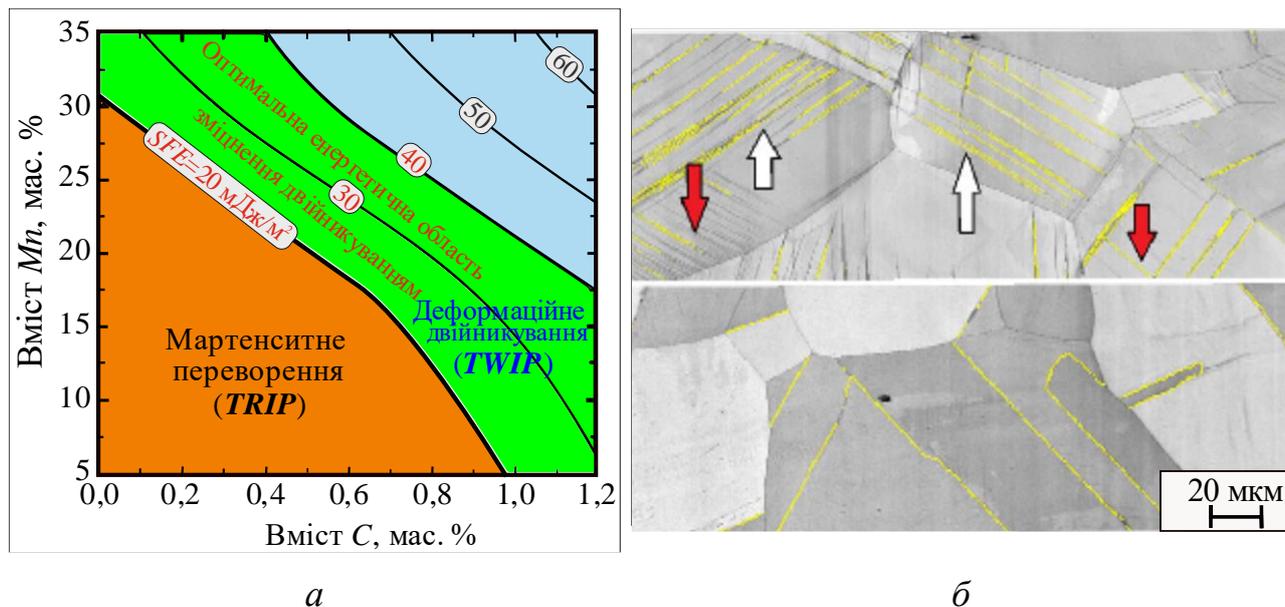


Рисунок 1.2 – Енергетична “карта” поділу високомарганцевих сталей на *TRIP* та *TWIP* класи (а) та морфологія двійників деформації (показано стрілками) у деформованій *TWIP* сталі (б), відповідно до даних [16]

1.2 Теоретичні методи моделювання аустенітної фази для визначення її фізико-механічних характеристик

1.2.1 Першопринципні (*ab initio*) методи моделювання аустенітної структури

Кристалічна структура та електронна будова є ключовими характеристиками марганцевого аустеніту, які визначають рівень його фізико-механічних властивостей. Вказані характеристики визначають рівень стабільності структури, значення пружних констант, а також енергетичний стан кристалу та, відповідно, енергію дефектів запакування (*SFE*), яка є визначальною характеристикою для принципової можливості проходженні деформаційного зміцнення марганцевих сталей шляхом

двійникування (*TWIP*) або пластичності наведеної перетворенням (*TRIP*). При цьому, особливо важливою є оцінка впливу розчинених легуючих елементів в марганцевому аустеніті, на його стабільність та фізико-механічні характеристики. Крім того, у процесі нанесення покриттів із марганцевих сталей методом наплавлення важливою є оцінка впливу легування на теплофізичні характеристики, які фігурують у різних методиках розрахунку температурних полів.

Однією із поширених сучасних методик у матеріалознавстві, яка дозволяє моделювати кристалічну структуру та визначати її властивості у даний час є квантово-механічні розрахунки за методикою Кона-Шема [18] в рамках теорії функціоналу густини (*DFT*) із використанням набору базису плоских хвиль та псевдопотенціалів [19]. Такі розрахунки зазвичай проводяться із використанням програмних засобів, таких як *Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)* [20], *Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP)* [21], *Quantum espresso (QE)* (*open Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization*) [22]. Основними обмеженнями вказаної методики є складність моделювання неупорядкованих твердих розчинів, до яких відноситься аустенітна фаза в сталях. Це веде до необхідності їх представлення у вигляді надґраток із впорядкованих твердих розчинів, які імітують окремі випадки неупорядкованої структури. Таке представлення неупорядкованого розчину вимагає проведення експериментальних досліджень із визначення найбільш ймовірних вузлів ґратки, зайнятих атомами конкретного елемента або додаткових теоретичних розрахунків по встановленню основних станів багатокомпонентної системи серед можливих конфігурацій атомів. Одним із достатньо надійних методів для моделювання неупорядкованих твердих розчинів є використання спеціальних квазінеупорядкованих структур (*SQS*) [23], відповідно до якого енергетичний стан такого твердого розчину може бути визначений на основі кореляційного зв'язку між енергіями окремих структур – кластерів, які містять набори найбільш можливих комбінацій атомів. Програмна реалізація даного методу здійснена *Axel van de Walle* у програмному комплексі *ATAT (Alloy Theoretic Automated Toolkit)* [24], який дозволяє використовувати різні програмні коди (*VASP*, *CASTEP*, *QE* та ін.) для встановлення термодинамічних

властивостей неупорядкованих твердих розчинів. Це дає можливість отримувати значення надлишкових вільних енергій розчинення тих чи інших компонентів в аустенітній фазі та прогнозування її стабільності методом *CALPHAD*. Аналогічним чином можна проводити прогнозування характеру розчинення *Mn* та *Fe* в армівних фазах, що входять до складу покриттів (карбідів, боридів, і т. д.).

Суттєвим обмеженням підходів *DFT* під час визначення механічних властивостей є те, що у загальному випадку вони проводяться для бездефектних структур за температури  $0\text{ K}$ , тому відображають лише теоретичні значення механічних характеристик, наприклад твердості. Таким чином, під час аналізу реальних металевих твердих розчинів вони можуть бути використані лише для аналізу якісної картини впливу розчинених компонентів.

Розвиток нових та постійне вдосконалення існуючих алгоритмів *DFT* розрахунків властивостей кристалічних структур зумовлює їх більш широке використання їх для моделювання найбільш важливих фаз у сталях, зокрема аустеніту різного складу. Авторами [25] для вивчення впливу добавок *Si* та *Al* на пружні характеристики, структуру та енергетичний стан нікель-хромового аустеніту проведено моделювання його кристалічної структури відповідно до формули  $Fe_8Cr_4Ni_4$ . Для імітації неупорядкованого розчину атоми розчинених компонентів були симетрично розташовані у вузлах ГЦК надгратки:  $2 \times 2 \times 1$  на основі  $\gamma\text{-Fe}$ , яка містила 16 атомів. За результатами проведених розрахунків було встановлено, що розчинення *Si* в аустеніті вказаного складу, додатково легованого *Al* призводить до зниження пружних констант і теоретичної твердості та зростання пластичності та коефіцієнту Пуассона. При цьому термодинамічна та електрохімічна стабільність (розрахована за кількістю електронів на рівні Фермі) суттєво зростають. Визначення впливу розчиненого азоту на кристалічну структуру та характеристики пружності марганцевохромистого аустеніту із формульним складом  $Fe_{18}Cr_6Mn_8$  методом моделювання в рамках *DFT* проведено у роботі [26]. Легований азотом хромомарганцевий аустеніт моделювали у вигляді надгратки на основі  $\gamma\text{-Fe}$ , яка містила 32 симетрично розташовані у вузлах металеві атоми, та один атом азоту розміщений у центральній октаедричній порі. За результатами розрахунків

проведених із використанням програмного коду *CASTEP* для енергіївідсікання 350 eV було встановлено, що параметр ґратки твердого розчину  $Fe_{18}Cr_6Mn_8$  при розчиненні азоту збільшується із 3.507 до 3.522 Å, а величина його енергії формування зростає у 2–2.5 рази. Це супроводжується збільшенням значень модулів  $B$  та  $G$  та зниженням коефіцієнту Пуассона. Усі досліджені структури із різним взаємним розташуванням атомів  $Fe$  та  $Cr$ , відповідно до критерію  $B/G$  [27] відносяться до пластичних матеріалів:  $B/G = 2.25–3.25$  (вище ніж 1.75). Моделювання аустеніту із різним вмістом вуглецю із використанням емпіричної моделі зануреного атома *EAM* проведено у роботі [28], де він був представлений у вигляді надґраток  $5 \times 5 \times 5$  на основі ГЦК ґратки, які містили 125 атомів  $Fe$  у вузлах кристалічної ґратки та 1, 7 та 9 атомів  $C$ , розташованого в октаедричних порах. Результати проведеного моделювання показали нелінійне зростання модулів пружності та зсуву при збільшенні кількості розчиненого  $C$ , яке виразно проявляється при збільшенні кількості розчиненого вуглецю понад 5 ат. %. Визначення межі текучості високомарганцевих сталей легованих  $Al$  на основі моделі, що включала у себе *DFT* розрахунки вкладу енергії ближнього упорядкування [29] проведено у роботі [30]. На відміну від робіт [25,26,28] замість надґраток моделювання проводилось на основі розрахунку енергії кластерів із ГЦК ґраткою і октаедричною центральною порою заповненою вуглецем. Кількість та конфігурація розташування атомів проводилась на основі пошуку кристалічних структур із найнижчою енергією формування. У результаті було виявлено 6 стабільних структур із наступним формульним складом:  $Fe_6Al_8C$ ,  $Fe_5MnAl_8C$ ,  $Fe_4Mn_2Al_8C$ ,  $Fe_7Al_7C$ ,  $Mn_6Al_8C$  та  $Fe_3Mn_3Al_8C$ . Екстраполяція даних отриманих для наведених структур до складу серійних аустенітних сталей дозволила визначити границю міцності із похибкою  $\sim 10$  %. Вивчення впливу  $Ni$  та  $Co$  на електронну структуру та пружні характеристики аустеніту із формульним складом  $Fe_4C$  проведено у роботі [31]. Моделювання проводили в рамках *DFT* із використанням коду *CASTEP* для структур із ГЦК ґраткою, у яких атоми  $Fe$  замінювали атомами  $Co$  та  $Ni$  у рівних пропорціях та кількості  $\sim 20$  ат. %. Отримані рівноважні структури характеризувались наявністю тетрагональної ГЦК ґратки зі зміненими параметрами ( $a = 3.7367–3.7451$  та  $c = 3.7843–3.8061$ ) порівняно із аустенітом складу  $Fe_4C$  ( $a =$

3.7478 Å). Усі модельні структури відповідали критеріям механічної стабільності та були пластичними матеріалами за критерієм  $B/G$ . При цьому, у загальному випадку одночасне розчинення  $Co$  та  $Ni$  в аустеніті із формулою  $Fe_4C$  призводить до помітного зниження його пластичності. Аналіз значень розрахованих пружних констант для структур із різним розташуванням атомів показує, що у загальному випадку одночасне розчинення  $Ni$  та  $Co$  веде до підвищення значень  $G$  та зменшення значення  $B$ . Комплексний підхід до визначення пружних характеристик високомарганцевого аустеніту реалізовано у роботі [13], де паралельно із  $DFT$  розрахунками проводили експериментальні дослідження методом наноіндентування. Зразки для експериментальних досліджень представляли собою покриття, нанесені методом магнетронного розпилення та сплави із чистих компонентів із вмістом  $C$  0.5–3.0 ат. % та  $Mn$  від 28–30 ат. %. Порівняння розрахованих та експериментальних величин параметрів ґраток аустеніту різного складу показує, що значення розрахованих величин (3.51–3.54 Å) є нижчими порівняно із розрахованими (3.59–3.61). Однак, тенденція до збільшення параметру ґратки при збільшенні вмісту  $Mn$  та  $C$  відображається як у розрахунках так і у експериментальних результатах. Експериментальні значення модуля Юнга описуються теоретичними розрахунками із точністю  $\sim 15\%$  та знаходяться у межах 185–220 ГПа, а підвищення вмісту вуглецю у межах 0–3 ат. % не веде до помітного підвищення їх значення.

Узагальнення наведених літературних даних показує, що для легованого аустеніту із сумарним вмістом легуючих елементів, розчинених шляхом заміщення  $\leq 50$  ат. % та вмістом  $C \leq 3$  ат. % параметри ґратки знаходяться в межах  $\sim 3.45$ – $3.6$  Å. Розраховані значення модулів пружності  $E$ ,  $B$  та  $G$  знаходяться в межах 185–346, 150–280 та 70–150, відповідно. Дані, які найбільш точно описують результати експериментів було отримано при використанні узагальненої градієнтної апроксимації ( $GGA$ ) та функціоналу Педью-Берке-Ернзергофа ( $PBE$ ) із використанням програмних кодів  $CASTEP$  та  $VASP$ . Отже, представлення кристалічної структури аустеніту у вигляді надґраток на основі ГЦК ґратки із октаедричними порами, заповненими атомами вуглецю дозволяє із достатньою точністю прогнозувати властивості реальної аустенітної неупорядкованої структури.

### 1.2.2 Термодинамічне моделювання аустенітної фази та інших фаз впровадження

Для аналізу термодинамічних характеристик аустеніту та інших фаз впровадження найбільш точні результати дає методика *CALPHAD*, що застосовується в рамках формалізму *CEF* розвинутого М. Хіллертом [32], відповідно до якого аустенітна фаза може бути представлена як така, що складається із двох підґраток, у якій одна заповнена атомами *Fe*, *Mn* та легуючими елементами, такими як *Cr*, *Ti*, *Nb*, *Si* та ін. [33], а інша атомами впровадження (*C*, *N*, *B* та ін.) та вакансіями. Це дозволяє проводити оцінку вільної енергії  $G_M^f$  для аустенітної фази та інших твердих розчинів впровадження, які можуть бути описані із використанням двох підґраток за рівнянням:

$$G_M^f = \sum_k \sum_i y_i y_k G_{i:k}^\phi + RT \left[ \sum_i y_i \ln(y_i) + a \cdot \sum_k y_k \ln(y_k) \right] + G_M^{ex} + G_M^\phi, \quad (1.6)$$

де  $i=Fe, Mn$  та ін., а  $k=C, B$  та вакансії (*va*);  $G_{i:k}^\phi$  – енергія чистих компонентів (фаз);  $a$  – кількість місць у підґратці, таких як окта – і тетраедричних пори, які припадають на один металевий атом та можуть бути зайняті вакансіями або атомами впровадження;  $y_k$  та  $y_i$  – частки атомів впровадження (вакансій) та металевих атомів, відповідно;  $G_M^{ex}$  – надлишкова вільна енергія, яка залежить від характеру розчинення компонентів;  $G_M^\phi$  – енергетичний вклад магнітного упорядкування. У загальному вигляді залежність (1.6) може також використана для розрахунку температурних залежностей вільної енергії фаз впровадження типу *MeC*, *MeB<sub>2</sub>* і т. п.

### 1.3 Експериментальне визначення впливу легування деякими перехідними металами на структуру та властивості високомарганцевих сталей

Раціональним шляхом підвищення зносотривкості виливків із високомарганцевих сталей за умов абразивного зношування є введення до їх складу тугоплавких металів IV – VI групи періодичної системи елементів, таких як *Ti*, *V*, *Cr*, *Zr*, *Nb*, *Mo* поряд із *C* та *B* із розрахунку на утворення відповідних карбідів та боридів. Зокрема для базової системи *Fe–13Mn–1C*, як легуючий елемент значний інтерес представляє *Ti*, оскільки він утворює термодинамічно стійкий карбід *TiC* із високою

мікротвердістю (~30 ГПа). За даними [34] легування високомарганцевої сталі **Ti** у діапазоні концентрацій 0.4–2.5 забезпечує наявність у структурі литої сталі рівномірно розподіленого **TiC** розмірами 10–20 мкм (рис. 1.3, *a*). Поряд із **TiC** у структурі також було виявлено цементит  $(Fe,Mn)_3C$ , який в основному виділився по границях аустенітних зерен та навколо **TiC**. Термічна обробка, яка полягала у нагріванні до 1050 °С, ізотермічній витримці та наступному швидкому охолодженні шляхом занурення у воду забезпечила практично повне усунення цементиту та, відповідно, існування двофазової структури  $A+TiC$ . Додавання **Ti** забезпечило також суттєве зростання твердості недеформованої сталі, зокрема при додаванні 2 % **Ti** твердість становила 5.1 ГПа, що на 2 ГПа перевищує твердість високомарганцевої сталі у вихідному стані.

Основною метою легування литих високомарганцевих сталей тугоплавкими металами за літературними даними є підвищення їх міцності та ударної в'язкості за рахунок подрібнення структури шляхом модифікування. Зокрема, за даними роботи [35] застосування **Hf** для модифікування литої сталі Гадфільда із 1.2 мас. % **C** та 12 мас. % **Mn** дозволило зменшити середній розмір зерен у 5 разів (від 3000 до 600 мкм) (рис. 1.3, *b*) та суттєво підвищити рівень механічних властивостей, насамперед ударної в'язкості та міцності (на 88 та 37 %, відповідно). За результатами фрактографічного аналізу зруйнованих у процесі механічних випробувань зразків було встановлено, що у модифікованих зразках густина двійників деформації є вищою на ~46 %.

У роботі [36] досліджували вплив **Mo** на структуру, механічні властивості наплавлених шарів (зварних швів), які отримували наплавленням порошковими дротами із високим вмістом **Mn** (~13 мас. %) та вуглецю (~1.2 мас. %). Структура отриманих покриттів без добавок **Mo** складалась із зерен аустеніту по границях яких була виявлена практично суцільна сітка із карбідів цементитного типу, формульного складу  $Fe_{1.8}Mn_{1.2}C$ . По мірі додавання у склад шихти **Mo** до 2.2 мас. % спостерігаються суттєві структурні зміни, які пов'язані із виникненням нової карбідної фази (ідентифікованої за даними *XRD*, як  $Mo_2C$ ) і, як наслідок, суттєвого зменшення суцільності сітки із карбідів цементитного типу: середня протяжність карбідної фази

вздовж границь зерен зменшується від 572 до 98 мкм (рис. 1.3, в). Такі структурні зміни призводять до зростання міцності під час розтягування (від 1039 до 1114 МПа), пластичності (відносне видовження зростає на 3 %), а також до значного підвищення твердості (від 3 до 4.5 ГПа) та зносотривкості за умов тертя по вільному абразиву в 1.5 рази.

Вплив мікролегування **Nb** на властивості литої сталі Гадфільда проведено авторами роботи [5], у якій встановлено що додавання 0.1 мас. % **Nb** забезпечує помітне подрібнення аустенітних зерен від 150 до 100 мкм за рахунок виділення у структурі дисперсних включень **NbC** (рис. 1.3, з). Це призводить до помітного підвищення рівня механічних властивостей та збільшення зносотривкості за умов тертя ковзання по контртілу із твердого сплаву практично у 2 рази. Подібне підвищення абразивної зносотривкості литої сталі Гадфільда (із вмістом **Mn** та **C** ~ 14 та 1.6 мас. %, відповідно) виявлене автором роботи [37]. За її результатами додавання ~4 мас. % **Nb** шляхом введення фероніобію у розплав високомарганцевої сталі забезпечує підвищення її зносотривкості практично у 3 рази. Структура легованої литої сталі складається із аустеніту, у центральних областях зерен якого міститься **NbC**, що утворює конгломерати розмірами до 25 мкм.

Легування сталі Гадфільда **V** у кількості 5.5 мас. % [6] призводить до формування аустеніто-карбідної структури, у якій карбідні фази  $V_xC_y$  мають видовжену форму без виразної геометрії та розташовуються як по границях аустенітних зерен так і у їх центральних областях (рис. 1.3, д). Наявність у структурі карбідної фази дозволяє підвищити її абразивну зносостійкість у 2.5–3 рази.

На відміну від таких елементів, як **Ti**, **Nb**, **V** та **Hf** додавання незначних кількостей (до 2 мас. %) **Cr** не перешкоджає утворенню карбідної сітки навколо зерен марганцевого аустеніту, а навпаки сприяє збільшенню її суцільності та укрупненню. Такий характер формування структури зумовлений високою розчинністю **Cr** у цементиті, наслідком чого є формування стабільної фази  $(Fe, Mn, Cr)_3C$  по границях аустенітних зерен, яка не може бути усунута аустенізацією навіть за тривалих ізотермічних витримок (рис. 1.3, е). Разом з цим, **Cr** також добре розчиняється в

аустенітній фазі, що призводить до суттєвого збільшення її мікротвердості від  $\sim 3.7$  до 4.6–48 ГПа.

Проведений порівняльний аналіз впливу легування тугоплавкими металами на структуру та властивості високомарганцевої сталі показує, що ступінь гальмування утворення цементитної фази тим вищий чим більш термодинамічно стабільною є карбідна фаза. Із цієї позиції, а також з метою забезпечення інтенсифікації субструктурного зміцнення, найбільш раціонально проводити легування *Ti*, *Nb* та *Hf* із розрахунку на утворення відповідних монокарбідів. Однак, враховуючи що карбідні фази, які формуються у структурі високомарганцевої характеризуються високою дисперсністю вони будуть слабо протидіяти абразивному зношуванню за механізмом мікрорізання (тугоплавкі фази будуть відділятися разом із мікростружкою), особливо за умов роботи у середовищі, яке містить грубодисперсні абразивні частинки. За таких умов більш виправданим є легування *V*, *Mo* та *Cr*, яке забезпечує утворення крупних карбідних включень, проте їх переважна локалізація по границях аустенітних зерен, поряд із тенденцією до формування каркасної будови, негативно відображається на пластичності високомарганцевої сталі.

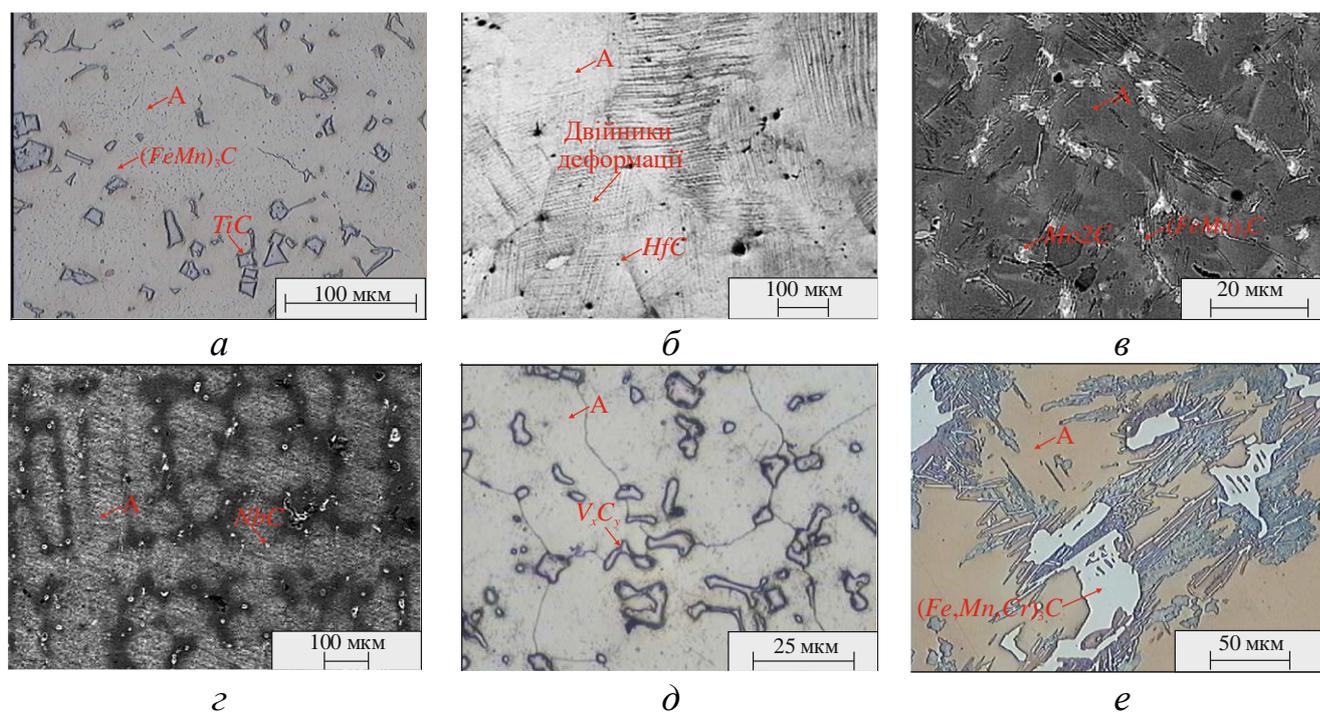


Рисунок 1.3 – Структура високомарганцевої сталі, легованої тугоплавкими металами (карбідами): *a* – *Ti* [34]; *б* – *Hf* [35]; *в* – *Mo* [36]; *г* – *Nb* [5]; *д* – *V* [6]; *е* – *Cr* [38]

З огляду на наведені переваги та недоліки однокомпонентного легування високомарганцевої сталі тугоплавкими металами можна зробити висновок, що оптимальним є формування складнолегованих твердих розчинів, у яких очікувано розвиваються синергетичні ефекти шляхом виділення карбідних фаз, які містять 4 та більше металевих компонентів у співвідношеннях близьких до еквімолярних. Такі фази є термодинамічно стабільними при подальших циклах технологічного процесу формування покриттів.

#### 1.4 Матеріали для електродугового наплавлення на основі високомарганцевих сталей

Досвід використання високохромистих сплавів, які забезпечують доєвтектичну (аустеніт+ $M_7C_3$ ) структуру наплавлених покриттів для підвищення зносоударотривкості виробів із високомарганцевих сталей показує, що вибір такого матеріалу, у переважній більшості випадків, не є оптимальним. Зокрема, за даними [39] покриття системи  $Fe-C_{3.5}-Cr_{22.5}$ , нанесені на поверхню зразків із високомарганцевої сталі не забезпечують підвищення зносотривкості за умов ударно-абразивного зношування. Стендові випробовування зразків у середовищах граніту та кварцового піску показали, що зносоударотривкість зразків із сталі Гадфільда без наплавлення є вищою порівняно із наплавленими на 17 та 36 %, відповідно. Поряд з цим, збільшення глибини проплавлення основного металу та формуванням перехідної зони із високим вмістом  $Mn$  призводить до деякого підвищення зносотривкості, яке зумовлене підвищенням частки марганцевого аустеніту у поверхневому шарі.

Таким чином, найбільш оптимальними для наплавлення покриттів на деталі із високомарганцевих сталей є матеріали, компонентний склад яких, дозволяє отримати у покритті значну кількість марганцевого аустеніту. Однак, не зважаючи на широкий спектр електродних матеріалів для нанесення зносотривких покриттів методом електродугового наплавлення, які пропонуються такими провідними компаніями, як *Lastek* (Бельгія), *ESAB* (Швеція) та ін. асортимент електродних матеріалів, які придатні для нанесення покриттів, що працюють за ударних навантажень є

обмежений та представлений головним чином матеріалами системи  $Fe-13Mn-1C$ . Оптимальний комплекс механічних властивостей сплавів даної системи досягається за умов формування однофазової аустенітної структури. За даними [40] поява у структурі ферито-карбідної суміші веде до значного зниження пластичності, та при її кількості  $\sim 20$  мас. % відносно видовження знижується у 7 разів. За рівноважних умов охолодження відповідно до розрахованої діаграми стану (рис. 1.4) із аустеніту спочатку виділяється цементит, а далі суміш ферит+ $(Fe,Mn)_3C$ , яка існує у рівновазі із аустенітом у досить широкому температурному інтервалі. Як показали дослідження мікроструктури сталі у литому стані без термообробки виділення цементиту та суміші ферит+ $(Fe,Mn)_3C$  головним чином відбувається по границях аустенітних зерен. Суміш ферит+ $(Fe,Mn)_3C$  має високодисперсну пластинчасту будову евтектоїдного типу (міжпластинчаста відстань становить  $30\pm 7$  нм).

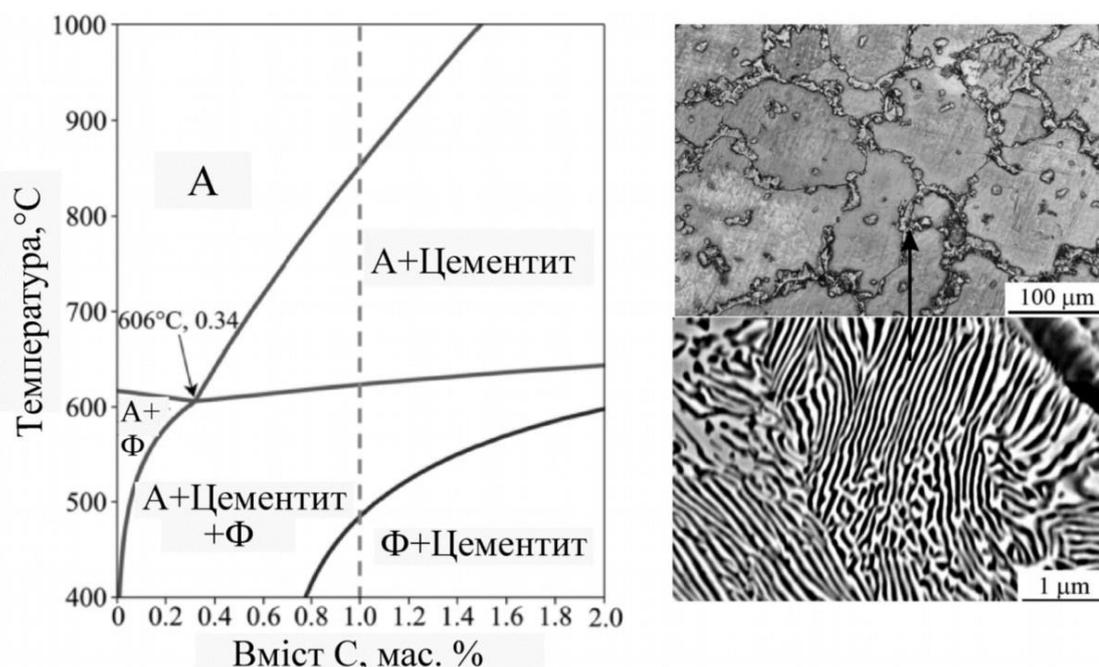


Рисунок 1.4 – Політермічне січення системи  $Fe-Mn-C$  по лінії  $Mn=13$  та структура сталі  $Fe-13Mn-1C$  у вихідному стані після литва [40]

Прикладами матеріалів для наплавлення системи  $Fe-13Mn-1C$  є електроди *Lastek 22* та *ESAB OK13Mn*. Безпосередньо після наплавлення вказаними електродними матеріалами твердість поверхневого шару становить  $\sim 220$  HV, а після холодної пластичної деформації  $\sim 450$  HV. Для мінімізації процесів виділення

цементиту та фериту виробники електродних матеріалів вказують на необхідність забезпечення якомога вищої швидкості охолодження наплавленого шару. Це призводить до виникнення ряду технологічних труднощів, особливо при наплавленні низькогабаритних та тонкостінних деталей та інших поверхонь, інтенсивність тепловідведення від яких є низькою. У деяких випадках обмазка стержневих електродних матеріалів для наплавлення на основі високомарганцевої сталі або шихта порошкових стрічок містить незначні (до ~5 мас. %) добавки нікелю, порошоків феротитану та алюмінію [41]. В основному роль таких компонентів зводиться до підвищення стабільності аустеніту, покращення технологічних властивостей процесу наплавлення і захисту наплавленого шару від атмосферного впливу та не має принципового значення для характеру формування фазового складу. Більш радикальним методом підвищення зносотривкості покриттів на основі високомарганцевих сталей є введення до електродних матеріалів значних кількостей  $Cr$  – 12 %. Такі матеріали, зокрема, описані у роботах В.Л. Малінова [42,43], за результатами яких розроблено склади порошкових стрічок для електродугового наплавлення деталей, що працюють за умов ударних та (або) високих питомих навантажень. Серед них, за здатністю до інтенсивного деформаційного зміцнення, можна виділити електродні матеріали, які забезпечують склад поверхневого шару, що відповідають високолегованим високо- 100X6Г11ФТ [44] та низьковуглецевій сталю 14X12Г12СТ [45]. Покриття типу 100X6Г11ФТ із структурою аустеніт+евтектика (аустеніт+ $M_7C_3$ ) та незначною кількістю карбідів типу  $MC$ , розташованих по тілу аустенітних зерен рекомендуються для підвищення зносостійкості робочих елементів розмольно-дробильного обладнання, хрестовин залізничних колій, ножів для холодного різання металів. Твердість таких покриттів у процесі експлуатаційного зміцнення зростає від 24–28 до 50  $HRC$ . Для покриттів типу 14X12Г12СТ характерна практично повністю аустенітна структура та здатність до зміцнення у процесі пластичної деформації від ~220 до ~460  $HB$ . Такі покриття рекомендовано наносити на робочі поверхні важконавантажених кранових коліс та деталей пресового обладнання. Разом з цим, максимальний рівень зносотривкості, визначеної за втратою маси шляхом триботехнічних випробовувань, для покриттів типу 14X12Г12СТ не

відповідає максимуму твердості наклепаного шару, а відповідає діапазону твердості  $\sim 350\text{--}370$  *HV*. Це може свідчити про те, що у процесі деформаційного зміцнення накопичуються дефекти структури, які є причиною відшарування значних об'ємів матеріалу. З метою мінімізації впливу цементитної фази на формування покриттів системи *Fe-12Mn-1.1C* за електродугового наплавлення порошковими дротами, авторами роботи [46] проводилось комплексне легування шихти електродів *V* та *Si* у кількостях 1.2 та 2.4 мас. %, відповідно. У результаті було отримано багат шарові покриття, у структурі яких присутній аустеніт, що виділяється у вигляді дендритних кристалітів та ферит, що локалізується у міждендритному просторі. Карбід ванадію (*VC*) у кількості  $\sim 5.6$  % знаходиться у центральних областях аустенітних дендритів у вигляді огранених фаз розмірами до 2 мкм. Наявність карбідної фази дозволяє отримати твердість покриття на рівні 31–34 *HRC*, що перевищує твердість покриттів із структурою нелегованого марганцевого аустеніту на  $\sim 10$  *HRC*. Попри це, наявність у структури значної кількості феритної фази ( $\sim 28$  об. %) не дозволяє ефективно забезпечувати експлуатаційне зміцнення нанесених покриттів. Отже, використання для легування чистих карбідоутворюючих елементів забезпечує відсутність небажаних фаз цементитного типу по границях зерен та відсутного росту твердості, однак не є оптимальним, оскільки призводить до утворення фериту, який негативно впливає на деформаційне зміцнення. *Jankauskas* та ін. [47] вивчали вплив легування на твердість та ударну зносотривкість електродугових покриттів на основі системи *Fe-Mn-C*. Результати показали, що перехід від системи легування *Fe-Mn-C* до системи *Fe-Mn-W-C* (вміст *W* – 19 мас. %) вихідна твердість покриттів зростає від 11 *HRC* до 36 *HRC*. Покриття складаються із аустеніту та карбідів (цементитного типу, вольфраму та типу  $M_6C$ ). Після добавки до сплавів системи *Fe-Mn-W-C*  $\sim 4$  мас. % *Mo* твердість збільшується до 44 *HRC* при цьому появи нових фаз на дифрактограмі не спостерігається.

Масштабний (більше 100 зразків) порівняльний аналіз зносотривкості за умов тертя по незакріпленому абразиву покриттів на основі *Fe* різних структурних типів, наплавлених електродуговим методом, проведений у роботі [48] показує, що покриття із структурою марганцевого аустеніту значно (практично на порядок)

поступаються покриттям із заевтектичною структурою ( $M_7C_3$ +евтектика (аустеніт+ $M_7C_3$ )), отриманими електродуговим наплавленням високохромистими сплавами системи  $Fe-20Cr-4C$ . Крім цього, аустенітні покриття поступаються за зносотривкістю покриттям із мартенситною та ферито-бейнітною структурою у  $\sim 2$  та  $\sim 1.5$  рази, відповідно. Таким чином, встановлена зносотривкість покриттів на основі марганцевого аустеніту за умов безударного абразивного зношування знаходиться на рівні доевтектоїдних середньовуглецевих сталей.

За результатами аналізу хімічного складу наплавлених шарів на основі високомарганцевої сталі, який гарантують виробники електродних матеріалів, найбільш представлених на світовому ринку брендів, можна виділити три основні системи легування :  $Fe-Mn-C$ ,  $Fe-Mn-Cr-C$  та  $Fe-Mn-Cr-Ni-C$ . Матеріали системи легування  $Fe-Mn-C$  як правило містять 12–16 мас. % Mn та  $\sim 1$  мас. % вуглецю. Такий хімічний склад відповідає литим високомарганцевим сталям (сталям Гадфільда) із аустенітною структурою та передбачає зміцнення за  $TWIP$  - механізмом. Матеріали системи  $Fe-Mn-Cr-C$ , як правило містять  $Cr$  у значній кількості (приблизно рівній кількості  $Mn$ ) та вміст вуглецю  $\sim 0.5$  мас. %. За таких низьких концентрацій вуглецю вплив  $Cr$ , як карбідоутворюючого елемента значно нівелюється, тому, головним чином, його присутність забезпечує підвищує корозійну тривкість наплавленого шару. Для покриттів системи легування  $Fe-Mn-Cr-Ni-C$  характерним є наявність одразу двох елементів, що стабілізують аустенітну фазу –  $Mn$  та  $Ni$  у практично рівному масовому співвідношенні (по  $\sim 7$  мас. %). Використання дефіцитного  $Ni$  у комбінації із  $Mn$  у першу чергу зумовлено тим, що таке поєднання елементів суттєво знижує схильність до утворення гарячих тріщин у процесі наплавлення. Вміст  $Cr$  у покриттях даної системи легування становить 17–19 мас. %, що дозволяє забезпечити необхідний рівень корозійної тривкості. Концентрація вуглецю у покриттях системи  $Fe-Mn-Cr-Ni-C$  є найнижчою серед розглянутих та становить  $\sim 0.1$  мас. %. За такої концентрації легуючих елементів та вуглецю зміцнення у процесі пластичної деформації проходить за механізмом характерним для  $TRIP$  сталей. З метою подрібнення зернової структури та підвищення абразивної зносотривкості серійні покриття на основі високомарганцевої сталі легують незначною кількістю ( $\sim 1$  мас. %)

карбідоутворюючих елементів –  $Mo$  та  $V$ , а для підвищення технологічних властивостей проводять легування незначною кількістю (до 1 мас. %)  $Si$ . Незалежно від вибраної системи легування ( $TWIP$  чи  $TWIP$  класу) рівень твердості за Віккерсом у вихідному та наклепаному стані становить 2–2.5 ГПа та 4–4.5 ГПа, відповідно. Основною технологічною особливістю наплавлення покриттів на основі високомарганцевих сталей усіх систем легування є необхідність забезпечення високих швидкостей охолодження наплавленого шару для фіксування повністю аустенітної структури, яка здатна до інтенсивного деформаційного зміцнення. В окремих випадках, наприклад за умов багат шарового наплавлення, необхідною технологічною операцією є проковування наплавленого шару, у процесі його охолодження, з метою зняття внутрішніх напружень.

Узагальнення даних щодо систем легування серійних матеріалів для наплавлення покриттів на основі високомарганцевої сталі провідних світових виробників показує, що основним напрямком підвищення їх зносотривкості за умов абразивної дії є легування значними кількостями  $Cr$  із розрахунку на утворення карбідної фази  $M_7C_3$ , у складі евтектики із аустенітом по аналогії із системами легування переважної більшості високохромистих сплавів, що застосовуються для зносотривкого наплавлення за умов безударного абразивного зношування. Однак, враховуючи що  $Cr$  відноситься до елементів, що значно стабілізують феритну фазу у сталях, такий спосіб легування призводить до зниження стабільності марганцевого аустеніту та, відповідно, втрачає покриттям здатності до наклепу. У результаті цього виникає проблема необхідності додаткової стабілізації аустеніту, яку традиційно вирішують за рахунок додавання сильного стабілізатора аустеніту – дефіцитного нікелю. Такі підходи не є оптимальними з позиції рентабельності процесу наплавлення з метою відновлення геометричних розмірів крупногабаритних деталей із значним зносом. Рівень експлуатаційних властивостей серійних покриттів також не є оптимальним, оскільки основна карбідна фаза ( $M_7C_3$ ), що утворюється у покриттях систем легування  $Fe-Mn-Cr-C$  та  $Fe-Mn-Cr-Ni-C$  характеризується мікротвердістю 13–16 ГПа, яка є суттєво нижчою порівняно із мікротвердістю карбідних фаз інших перехідних металів ( $TiC$ ,  $NbC$ ,  $VC$ ,  $Mo_2C$ ). Крім того, інтенсивне розчинення  $Mn$  у

карбідній фазі  $M_7C_3$  призводить до зниження її мікротвердості та супроводжується збідненням аустенітної фази марганцем, яке негативно відображається на її властивостях. Це призводить до необхідності пошуку нових систем легування покриттів на основі високо марганцевої сталі за участю компонентів, що можуть утворювати тверді тугоплавкі фази.

Таблиця 1.2 – Порівняльна характеристика серійних електродних матеріалів на основі високомарганцевих сталей

Бренд	Країна	Марка	Вміст легуючих елементів у наплавленому шарі, мас. % (решта Fe)							Твердість до наклепу / після наклепу
			<i>C</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>Si</i>	<i>V</i>	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<i>ESAB</i>	Швеція	<i>OK-14MnNi</i> [49]	0.8	14	–	3.5	–	≤0.3	–	160 – 200 <i>HB</i> / 42 – 46 <i>HRC</i>
		<i>Tubrodur 15.65</i> [50]	0.3	13.5	15.5	1.8	0.8	0.6	0.8	190 – 240 <i>HB</i> / 400 – 500 <i>HB</i>
<i>KOBELCO</i>	Японія	<i>DW-H11</i> [51]	0.84	14.17	–	–	–	0.68	–	2.33 ГПа/–
		<i>DW-H16</i> [51]	0.6	16.76	16.21	–	–	0.51	–	2.78 ГПа/–
<i>WODON</i>	Китай	<i>WD-D256</i> [52]	0.5–1.1	10–17	–	–	–	–	–	170 <i>HB</i> /–
		<i>WD-D115</i> [52]	0.45–1	14–18	–	–	–	–	–	–/50 <i>HRC</i>
<i>CORODUR</i>	Німеччина	250 <i>K</i> [53]	0.5	16.0	14	1.2	0.5	0.4	0.2	220 – 250/ 500 <i>HB</i>
		200 <i>K</i> [53]	0.1	6.0	19	8.5	–	0.4	–	180 – 200/ 400 <i>HB</i>

Продовження таблиці 1.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<i>CASTOLIN EUTECTIC</i>	США	<i>XHD 646</i> [54]	0.1	5–7	17–19	7–9	–	–	–	1.5 – 1.9 ГПа/ 4.3 ГПа
		<i>EnDOtec® DO*02</i> [55]	–	~13	–	–	–	–	–	87 – 90 HRB/ 30 – 35 HRC
<i>LASTEK</i>	Бельгія	<i>Lastek-22</i> [56]	1–1.5	11.5–14	–	–	0.6–0.9	0.5– 0.8	–	200 – 250 HB/ 42 – 50 HRC
<i>Welding alloys group</i>	Велика Британія	<i>Hardface NM14-O</i> [57]	1	14	–	–	–	0.5	–	200 HB/ 46 HRC
<i>Hyundai welding</i>	Південна Корея	<i>S-13MN.B</i> [58]	0.38	14.5	1.16	–	1.57	0.06	–	220 HB/ 480 HB
<i>MAGMAWELD</i>	Туреччина	<i>EH 247</i> [59]	0.7	13.5	3.3	3.1	–	–	–	225 HB/ 450 HB
<i>DURWELD</i>	Польща	<i>14Mn4Cr</i> [60]	0.9	13.5	3.7	3.5	0.7	–	–	220 HB/ 50 HRC
<i>AWELD</i>	Італія	<i>MF7-GF-200- KNP</i> [61]	1	14	4	0.6	–	0.4	–	200 – 230 HB /450 HB

Продовження таблиці 1.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<i>ALLOYS INTERNATIONAL</i>	Австралія	<i>Al-1705Mn</i> [62]	0.5	16	13	–	–	0.3	–	210 <i>HB</i> /450 <i>HB</i>
<i>PHILARC</i>	Філіппіни	<i>PHILHARD NiMn</i> [63]	0.54	13.70	0.53	3.8	0.53	–	–	2.0 – 2.2 ГПа / 4.5 – 5.3 ГПа
<i>D &amp; H Welding electrodes</i>	Індія	<i>CRONIMANGAN</i> [64]	0.09	5	19	9	–	0.55	–	2.0 – 2.5 ГПа/ 500 <i>HB</i>
СУМИ-ЕЛЕКТРОД	Україна	ЦНИИН-4 [65]	0.6	12.4	26.3	2.7	–	–	–	28 <i>HRC</i> / 30 <i>HRC</i>
ООО ТМ.ВЕЛТЕК		ВЕЛТЕК-Н240 [66]	0.3	13.5	15.5	1.9	1.2	0.6	0.6	190 – 250 <i>HB</i> / 42–51 <i>HRC</i>

1.5 Перспективи використання багатокomпонентних карбідних систем для розроблення зносоударотривких покриттів на основі високомарганцевої сталі

Не зважаючи на те, що найбільш поширеними серійними матеріалами для електродугового нанесення зносостійких покриттів є високохромисті сплави на основі заліза, основною структурною складовою яких є карбідна фаза  $M_7C_3$  їх використання має ряд суттєвих обмежень, основним із яких є неприпустимість використання за умов високих динамічних та (або) циклічних навантажень. Це зумовлено як грубозернистою структурою, таких покриттів так і низькою тріщиностійкістю карбідної фази. Зокрема, під час індентування карбідної фази  $M_7C_3$  пірамідою Віккерса, проведеного у роботі [67] за незначного навантаження на індентор (~100 гр) із країв відбитка спостерігається ріст тріщин, довжина яких, відповідно до методики Еванса-Чарльза [68], свідчить про вкрай низький рівень тріщиностійкості (рис. 1.5). Крім того, огранена та видовжена форма карбідних фаз є причиною виникнення концентраторів напружень під час циклічних навантажень та поступового викришування наплавленого шару. Це обмежує використання таких сплавів для зміцнення робочих поверхонь обладнання, яке працює за умов складного напруженого стану у сукупності із абразивним зношуванням. Для умов роботи, які супроводжуються ударно-абразивним зношуванням найбільш сприятливими є покриття із композитною матрично-армованою будовою, у якій армівні фази мають вигляд рівномірно розподілених високомодульних включень рівновісної форми у міцній та пластичній матриці [69]. Така структура може бути отримана шляхом використання, як вихідних компонентів тугоплавких карбідів, які є слабозрочинними у залізі та сталях. До, таких сполук, зокрема відносяться такі фази впровадження як  $NbC$ ,  $TiC$ ,  $VC$  та  $Mo_2C$ . Однак, використання вказаних сполук у чистому вигляді, є не завжди обґрунтованим, як із позиції забезпечення необхідного рівня експлуатаційних характеристик так і з міркувань рентабельності технології зміцнення поверхонь. З огляду на це, розроблення таких покриттів більш раціонально проводити шляхом використання комбінацій даних карбідних фаз із розрахунку на

отримання твердих розчинів із підвищеною мікротвердістю, тріщиностійкістю, хімічною та термодинамічною стабільністю.

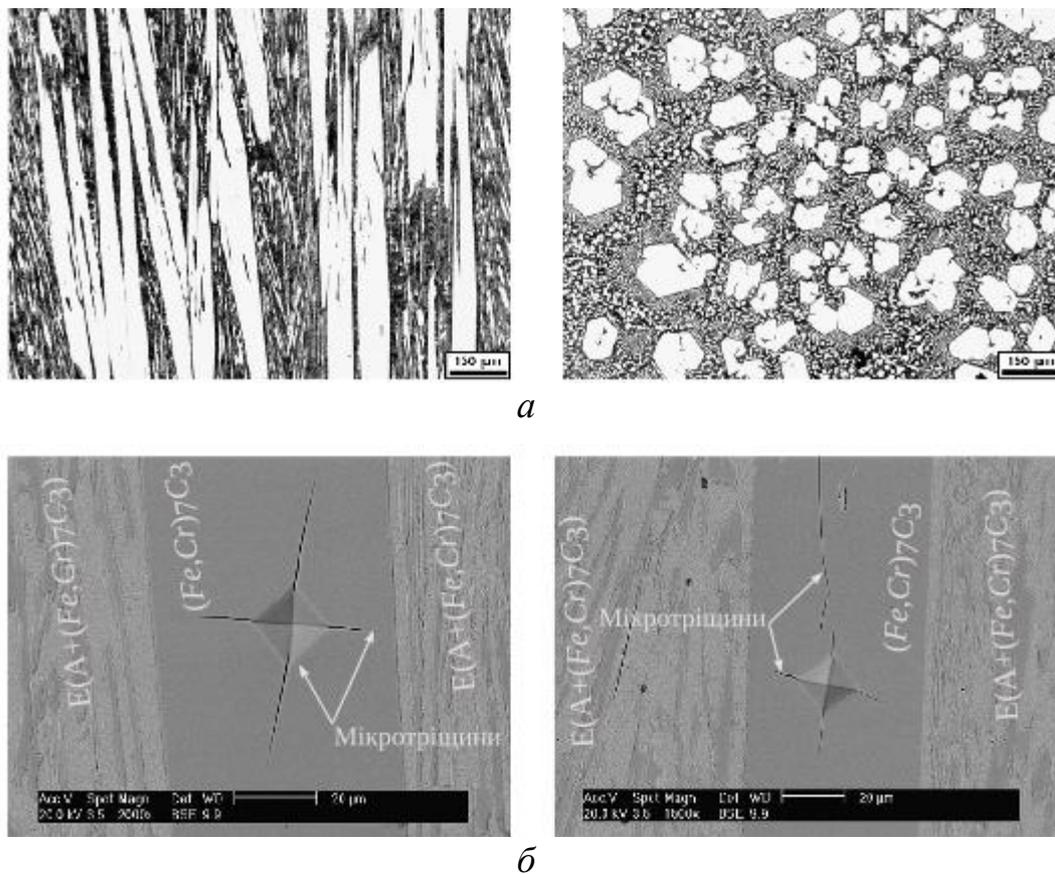


Рисунок 1.5 – Структура покриття, наплавленого заевтектичним високохромистим сплавом (а) та характер поширення тріщин після мікроіндентування карбідної фази  $M_7C_3$  (б) [67]

Підходи, що полягають у формуванні складних стабільних багатокомпонентних твердих розчинів, у яких можливі суттєві прояви синергетичного ефектів лежать в основі концепції отримання високоентропійних карбідів, у яких металеві компоненти (у кількості 4 і більше) знаходяться у співвідношеннях, близьких до еквімолярних [70]. Такі тверді розчини характеризуються екстремальним рівнем фізико-механічних характеристик, що є суттєво вищими порівняно із вихідними компонентами (простими карбідами). Яскравим прикладом отримання екстремального значення твердості за умов використання карбідних фаз в еквімолярних кількостях є дані роботи [71], у якій проводили електроімпульсне спікання

порошків карбідів  $HfC$ ,  $TaC$ ,  $ZrC$  та  $NbC$  за температури 2300 °С. Отриманий у результаті матеріал характеризувався однофазовою ГЦК структурою та мікротвердістю  $\sim 36$  ГПа, що перевищує значення твердості усіх окремо взятих використаних карбідних фаз (серед яких максимальне значення становить 31.5 ГПа для  $HfC$ ) та значення мікротвердості отриманої фази, розраховане за правилом сумішей (27.7 ГПа). Поряд з цим, автори вказують на підвищені значення мікротвердості ( $\sim 33$  ГПа) подвійного карбіду ( $Hf,Ta$ )C.

Крім того, високоентропійним карбідам властива висока термодинамічна стабільність, що дозволяє використовувати їх у високоенергетичних процесах нанесення покриттів за участі рідкої металеві фази. У роботі [72] розглянуто формування структури високоентропійних керамічних матеріалів (HEC) у багатокомпонентних системах  $Hf-Mo-Ta-Ti-C(B)$ , отриманих шляхом електроімпульсного плазмового спікання (SPS). Як вихідні матеріали використовували суміш порошків карбідів з розмірами частинок 1-5 мкм із молярним співвідношенням  $HfC:Mo_2C:TaC:TiC$  рівним 2:1:2:2. Результати дослідження зразків спечених при 1800 °С показали, що їх структура не є однофазовою, характерною для високоентропійної кераміки, а складається із двох карбідних фаз із ГЦК ґратками в одній із них основний металевий компонент карбідної фази  $Ta$  ( $Ti$  та  $Hf$  – практично відсутні,  $Mo$  – незначна кількість), а в іншій у достатній кількості були присутні усі чотири компоненти, однак атомне співвідношення між  $Hf:Mo:Ti:Ta$  становило 2.5:2.4:1.8:1, тобто в еквімолярному співвідношенні знаходились лише  $Hf$  та  $Mo$ . При зменшенні розмірів частинок порошку до 1–2 мкм та додавання до суміші активуючої добавки  $B_4C$  спостерігалось утворення лише однієї карбідної фази із ГЦК ґраткою, у якій було виявлено присутність усіх компонентів у співвідношенні близькому до еквіатомного (1:0.7:0.8:1). Такий характер формування структури свідчить про те, що фази, у яких є суттєва різниця у кількості металевих компонентів карбідної фази є проміжними твердими розчинами у процесі формування стабільної карбідної фази із ГЦК ґраткою та рівним

співвідношенням компонентів. Мікротвердість отриманої фази (23.2 ГПа) є близькою до розрахованої за правилом сумішей.

Таким чином, визначення необхідних умов для формування комплексних карбідних фаз із кількістю металевих компонентів, близькою до еквімолярної відкриває можливість створення покриттів із принципово новими комбінаціями експлуатаційних характеристик, таких як поєднання тріщиностійкості та твердості, антифрикційних характеристик і зносотривкості і т. д.

Формування багатоконпонентних карбідних фаз спостерігається під час нанесення покриттів досить багатьох систем легування [73]. Зокрема, авторами роботи [74] було проведено дослідження впливу легування комерційних сплавів для зносостійкого наплавлення системи *Fe-Cr-C* карбідоутворюючими елементами у наступних комбінаціях: *Mo-Ti*, *Mo-W* та *Mo-Nb-W-V-Ti*. Слід зазначити, що в останньому випадку співвідношення між легуючими компонентами (ат. %) становило 1:0.95:0.93:0.28:0.03. За результатами триботехнічних випробовувань нанесених шарів було встановлено, що найвищою зносотривкістю за умов тертя по закріпленому абразиву характеризується сплав, який містить усі п'ять легуючих елементів. Дослідження його структури показали наявність тугоплавкої фази із порівняно високою густиною, яка виділяється у вигляді фаз розмірами ~5 мкм, форма яких близька до кубічної. Аналіз хімічного складу даної фази показує наявність у ній слідів усіх тугоплавких легуючих елементів, а характер її розташування – у центральних областях первинних та евтектичних карбідів хрому свідчить про те, що вона кристалізується за високої температури та виконує роль модифікатора структури. За даними роботи [75] у результаті легування високохромистих сплавів для наплавлення одночасно *Mo*, *W* та *Nb* у наплавленому шарі формується фаза призматичної форми із (розмірами ~20 мкм), у якій атомне співвідношення елементів *C:Mo:Cr:W:Nb* становить 1:0.75:1.1:1.1:0.4. Вказана фаза співіснує із карбідами ніобію та карбідами заліза-хрому. Зносотривкість покриттів, які містили дану фазу за умов тертя по незакріпленому абразиву та в

умовах аероабразивної ерозії є вищою порівняно із покриттями, які містять ~ 40 об. % сферичного реліту.

Отже, відповідно до проведеного аналізу літературних даних видно, що у системах із карбідами  $NbC$ ,  $Mo_2C$ ,  $TiC$  та  $VC$  можливе утворення комплексних карбідних фаз, як у процесі кристалізації із розплаву так і при взаємодії у твердій фазі. Це створює передумови для їх використання, як компонентів матеріалів для наплавлення із комплексним легуванням.

## 1.6 Особливості розроблення зносоударотривких покриттів на основі систем легування $Fe-Mn-(M)-B-C$

### 1.6.1 Формування фазового складу та властивості покриттів на основі високомарганцевих сталей, легуваних бором

Розроблення покриттів системи  $Fe-Mn-B-C$ , які наносяться методом електродугового наплавлення, а також вивчення характеру формування їх структури та властивостей проведено у роботах М. Пашечка [76–81]. Характерною особливістю таких покриттів [82] є наближеність їх хімічного складу до концентрації елементів у багатокомпонентній евтектиці, яка складається із марганцевого або марганцевонікелевого аустеніту (фериту), карбідної фази цементитного типу із високим вмістом марганцю та формульним складом  $Fe_{0.4}Mn_{3.6}C$  і бориду заліза  $Fe_2B$ , який виділяється у вигляді дисперсних включень. Додаткове легування  $Ni$  та  $Cr$  забезпечують підвищення стабільності аустенітної фази та дисперсійного зміцнення шляхом виділення у структурі карбідів типу  $M_7C_3$ , відповідно. Такий фазовий склад є сприятливим із позиції забезпечення тріщиностійкості наплавленого поверхневого шару, оскільки фаза  $Fe_{0.4}Mn_{3.6}C$  характеризується підвищеною пластичністю порівняно із цементитом, а розчинення  $Mn$  в аустеніті забезпечує його деформаційне зміцнення за механізмами аналогічними тим, що властиві для  $TWIP/TRIP$  сталей.

Характерною особливістю таких покриттів є високий рівень антифрикційних властивостей та зносотривкості за умов сухого тертя ковзання по сталевому контртілу у високонавантажених парах тертя [83]. Зокрема, як

показано у роботах [76,77,80,82] за таких умов випробовування високий рівень зносотривкості забезпечується за рахунок термічно активованої дифузії  $Si$ ,  $B$  та  $C$  на контактні поверхні із наступним формуванням оксидних фаз [84]  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , наявність яких у зоні трибоконтакту сприяє зниженню коефіцієнту тертя та підвищенню корозійної стійкості, а також вільного вуглецю, який виконує роль твердого мастила та значно зменшує рівень адгезійної взаємодії контактуючих поверхонь. Зносотривкість покриттів системи легування, визначена за умов тертя ковзання є удвічі вищою ніж для серійних напилених покриттів системи  $Ni-Cr-B-Si$  марки ПГ-СРЗ [82]. Важливо зазначити, що для покриттів даної системи не спостерігається однозначної кореляції між твердістю та зносотривкістю за умов тертя ковзання. Про це свідчать дані порівняльного аналізу для покриттів, які суттєво відрізнялись за вмістом  $Mn$  у діапазоні від 0.2 до 13 мас. % [80]. Його результати показують що зносотривкість покриттів із твердістю 49  $HRC$  (вміст  $Mn$  – 7.3 %) за підвищених навантажень (15 МПа) є вищою практично у 1.7 рази порівняно із покриттями із твердістю 60  $HRC$  (вміст  $Mn$  – 10.76–13.05).

Технологічність евтектичних покриттів системи  $Fe-Mn-B-C$  є достатньо високою та дозволяє проводити їх нанесення не лише електродуговим наплавленням, а також методами плазмового [85], індукційного та пічного наплавлення [81], а також методами напилення [80].

Враховуючи економну систему легування поряд із високим рівнем зносостійкості високою якістю наплавленого шару (з міркувань відсутності пор та тріщин) покриття системи  $Fe-Mn-B-C$ , леговані  $Cr$ ,  $Si$  та  $Ni$  рекомендуються для зносотривкого наплавлення ножів обладнання з подрібнення автомобільних шин [79], робочих поверхонь обладнання для ліквідації аварійних ситуацій та пожежогасіння [80,85], а також для підвищення зносотривкості ґрунтообробних машин та іншого обладнання, яке експлуатується в аграрній промисловості [81].

### 1.6.2 Використання реакційних сумішей тугоплавких металів із карбідом бору у складі систем легування основі високомарганцевих сталей

Перспективним підходом до створення зносо- та ударотривких покриттів із виразною гетерофазовою металоборидною будовою є забезпечення формування армівних фаз безпосередньо у процесі наплавлення (*in situ*), яке досягається шляхом використання у складі шихти електродних матеріалів реакційних сумішей, які містять необхідні компоненти [86–88]. Одним із перших використання у процесі наплавлення *in situ* формування твердих фаз за рахунок самопоширюючого високотемпературного синтезу (СВС) було запропоновано О. В. Пилипченком [89] та стало основою для розроблення цілого ряду серійних матеріалів для зносотривкого наплавлення виробництва ТзОВ МНВЦ “Епсілон ЛТД”. Як показано у роботі [90] перехід від системи легування метал – вуглець до системи метал – бор або метал – бор – вуглець для шихти порошкових електродів є більш раціональним, оскільки дозволяє у процесі наплавлення забезпечити *in situ* формування у структурі поверхневого шару масивних боридних фаз із високою мікротвердістю, які забезпечують ефективну протидію абразивному зношуванню. Серед сполук тугоплавких металів, отриманих *in situ* із порошкових сумішей  $Me+B_4C$  на даний час найбільш вивченою залишається система  $Ti-B_4C$ . Результат взаємодії компонентів у вказаній системі зводиться до отримання  $TiB_2$  та  $TiC$  у чистому вигляді або вигляді включень у матриці із вибраного сплаву. У роботі [91] показано можливість формування поверхневого шару зміцненого *in situ* частинками  $TiB_2$  та  $TiC$  у процесі реакційного зварювання тертям із перемішуванням за рахунок додавання  $B_4C$  у зону зварювання. Твердість поверхневого шару титанового сплаву після такої обробки зростає практично у 2 рази. Сполуки  $TiB_2$  та  $TiC$ , синтезовані *in situ*, було виявлено також і при лазерному нанесенні (*laser cladding*) покриттів із суміші порошків  $Ni$ ,  $Cr$ ,  $Ti$  та  $B_4C$  [92]. Покриття має виразну гетерофазову структуру, що складається із крупних фаз  $TiB_2$ , які у площині шліфа характеризуються голчастою ограненою формою, та евтектики із значним вмістом  $TiC$ . Таким покриттям властива висока мікротвердість  $\sim 12$  ГПа та зносотривкість за умов тертя по закріпленому

абразиву. Аналогічний характер формування сполук титану відбувається також у процесі електродугового нанесення покриттів неплавким (вольфрамовим) електродом попередньо нанесених сумішей  $Ti$  та  $B_4C$  із різним співвідношенням компонентів (5:1, 3:1 та 3:2) [93]. Результати мікроскопічного та рентгенівського фазового аналізу показали, що співвідношення компонентів не впливає на принципову можливість формування сполук титану, а лише на якість зв'язку між покриттям та основою. Якість сплавлення покриття з основою покращується при збільшенні вмісту  $Ti$ , а абразивна зносотривкість закономірно зростає при збільшенні вмісту  $B_4C$ . Разом з цим спостерігається висока пористість наплавленого шару (розміри окремих пор становлять  $\sim 200$  мкм, а їх конгломерати за розмірами є співмірними з товщиною покриття) та низька товщина наплавленого шару. Ефективним способом підвищення технологічності, зносостривкості та тріщиностійкості покриттів на основі системи  $Fe-Ti-B-C$  є розширення системи легування за рахунок тугоплавких металів, які добре розчиняються у сполуках  $Ti$  ( $TiC$ ,  $TiB_2$ ). Зокрема, за даними [94] під час отримання покриттів системи  $Fe-Ti-B-C$  із добавками  $Mo$  методом лазерного нанесення суміші порошків феросплавів та  $B_4C$  встановлено, що підвищення вмісту  $Mo$  призводить до значного подрібнення структури. По мірі збільшення вмісту  $Mo$  до  $\sim 8$  мас. % розміри  $(Ti,Mo)B_2$  та  $(Ti,Mo)C$  зменшуються від  $\sim 100$  до  $\sim 10$  мкм, а твердість покриття зростає від 9 до 13 ГПа.

Переваги використання реакційних сумішей, розрахованих на проходження процесів *in situ* формування структури над використанням попередньо синтезованих сполук показано у роботі [95]. Її автори досліджували композити із титановою матрицею, отримані методом гарячого пресування із суміші порошків  $TiC$  та  $TiB_2$  порівняно із такими ж, отриманими *in situ* із реакційної суміші  $Ti$  та  $B_4C$ . Порівняльний аналіз властивостей композитів, із однаковим фазовим складом, показує що абразивна зносотривкість композитів, отриманих *in situ* є вищою у  $\sim 1.5$  рази. Для наплавлених покриттів зміцнених тугоплавкими фазами їх *in situ* формування також має ряд суттєвих переваг порівняно із введенням у зону наплавлення попередньо синтезованих сполук.

Серед них основними є вища змочуваність тугоплавких фаз металевим розплавом [96], а також більш дрібнозерниста [97] та рівновісна [98] структури.

Інші тугоплавкі метали (окрім *Ti*) у сумішах із карбідом бору використовують, зокрема для отримання *in situ* композитів та високочистих сполук. Наприклад, авторами [99] із суміші дисперсних порошків *Co*, *Zr* та  $B_4C$  методом спікання за температур  $\sim 1200$  °C було отримано  $ZrB_2$ ,  $ZrC$  та потрійну боридну фазу  $ZrCo_3B_2$ . За результатами *XRD* слідів вихідного  $B_4C$  серед продуктів взаємодії не було виявлено, що було свідченням повноти проходження реакції. Подібним чином, за рахунок проходження СВС у системі *Cu–Zr–B–C* було отримано фази  $ZrB_2$  та  $ZrC$  у мідній матриці [100]. Бориди  $VB_2$  та  $(Ti,V)B_2$  були виявлені авторами [101], у процесі отримання композитів на основі  $B_4C$ , методом гарячого пресування сумішей порошків  $B_4C$ ,  $TiH_2$  та  $VC$  за  $2200$  °C. Автори роботи [102] із використанням методу лазерного наплавлення попередньо напресованої на сталеву підкладку суміші ферованадію та  $B_4C$ , отримали покриття, зміцнене фазою  $VC$  у вигляді дендритів із квіткоподібною структурою, а також боридами  $VB_x$  і  $Fe_2B$ . Воно характеризувалось твердістю  $\sim 12$  ГПа високою зносотривкістю за умов сухого тертя ковзання по сталевому контртілу.

Аналіз вищенаведених даних по отриманню композиційних матеріалів із металевою матрицею та покриттів на сталевих поверхнях із використанням реакційних сумішей металів із карбідом бору показує, що у випадку використання металів *IV*-ої групи періодичної системи елементів таких, як *Ti* та *Zr* [91–93,95,99,100] проходить *in situ* формування карбідів та відповідних диборидів, тоді як використання порівняно менш активних металів *V*-ої групи (*V*, *Nb*) [102] стабільними, у покриттях на основі заліза, є лише їх карбідні фази, а замість відповідних диборидів головним чином утворюються бориди заліза та розчини на їх основі, які мають порівняно низький рівень механічних властивостей. Метали *VI*-ої групи – *Mo* та *W*, принципово відрізняються за характером формування карбідної фази у сплавах із залізом, оскільки як за рівноважних умов так і у процесі наплавлення вони утворюють карбідні фази

типу  $Fe_3Me_3C$  – основної карбідної фази швидкоріжучих сталей [96]. Крім того, аналіз діаграм стану рівноважних систем  $Fe-Mo-B$  [103,104] та  $Fe-W-B$  [105,106] показує, що у даних системах стабільними є потрійні боридні фази  $Fe_xMe_yB_z$ . Серед них особливо цінною із позиції забезпечення зносотривкості є так звана  $\tau_2$  – фаза із тетрагональною ґраткою (просторова група  $P4/mbm$ ) та формульним складом  $Mo_2FeB_2$ , яку останнім часом використовують для виготовлення безвольфрамкових керметів зі сталевою зв'язкою [107] та для нанесення зносотривких покриттів [108].

1.7 Аналіз причин виходу з ладу деталей обладнання, що експлуатується за умов ударно-абразивного зношування

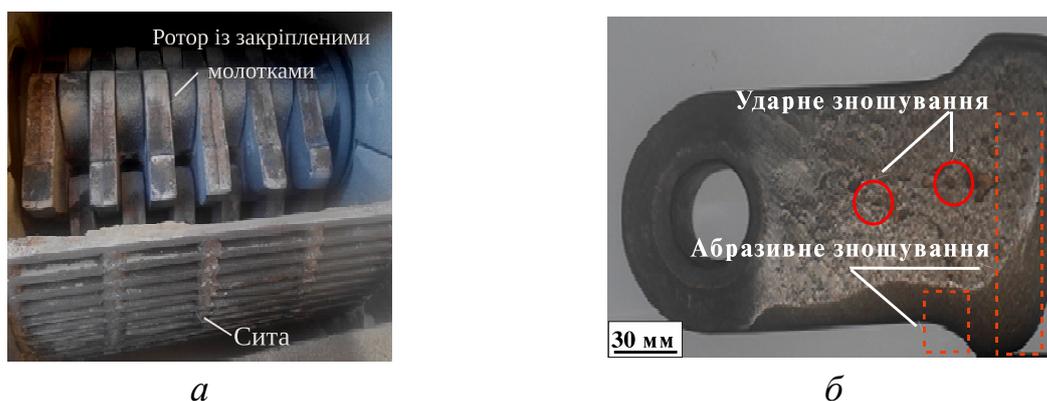
Ударно-абразивне зношування є поширеною причиною виходу з ладу обладнання у таких секторах критичної інфраструктури як паливно-енергетичний (теплова, нафтогазова та відновлювальна енергетика), транспортний (технічне обслуговування транспортної інфраструктури), промисловий (видобування вугілля, гірничо-металургійний комплекс, виробництво неорганічних та ін. речовин), оборонний (зведення укріпрайонів та інших захисних споруд). Яскравими прикладами такого обладнання є розмельні агрегати різних конструкцій, землерийні машини та сільськогосподарська техніка, вугільні комбайни і дорожньо-ремонтне обладнання і т. п.

### 1.7.1 Деталі розмельних агрегатів

Молоткові дробарки (рис. 1.6, *a*), що широко застосовуються у гірничо-видобувній, переробній та цементній галузях характеризуються надзвичайно важкими умовами роботи основних робочих елементів – молотків, які спричинені поєднанням значних динамічних навантажень та контакту із середовищем із високою абразивною здатністю. Молотки таких дробарок, як правило виготовляють із висохромистих чавунів, із високим вмістом карбідних фаз типу  $M_7C_3$  [109] та високомарганцевих сталей (сталей Гадфільда) [110]. Дані, отримані у роботі [109] за результатами аналізу експлуатації дробарок,

оснащених молотками із високохромистого чавуну, твердістю  $\sim 6.9$  ГПа із високим вмістом евтектики (мартенсит +  $M_7C_3$ ) під час подрібнення відносно м'якого мінералу (3–3.5 за Моосом) бариту ( $BaSO_4$ ), який надходив на розмелювання у вигляді кусків розмірами до 100 мм, показали, що за таких умов, використання високохромистого чавуну не є раціональним. Як показав аналіз зношених молотків (рис. 1.6, б) на їх поверхні спостерігаються одночасно сліди абразивного зношування (робочі поверхні) та викришування (по усьому тілу деталей). Проведений аналіз мікроструктури зношених поверхонь молотків (рис. 1.7) показав, що вони містять сліди крихкого руйнування, які проявляються на поверхні у вигляді кратерів, контури яких містять концентратори напружень. Їх наявність призводить до виникнення сітки тріщин по крихких структурних складових матеріалу (рис. 1.7, а). У результаті розвитку та росту тріщин відбувається відшарування об'ємів матеріалу, яке значно перевищує об'єми видалені шляхом мікрорізання (рис. 1.7, б).

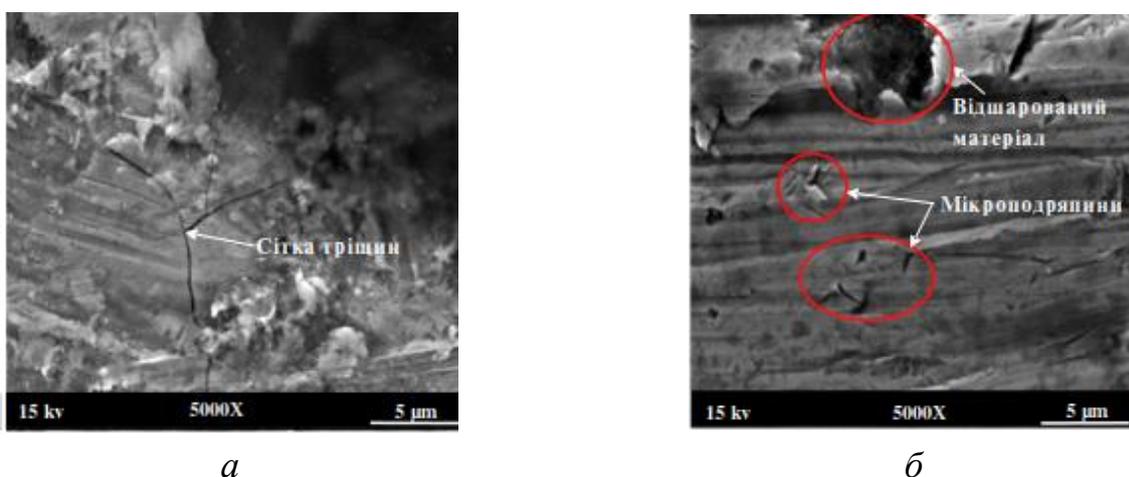
Аналіз зносотривкості молотків дробарок, виготовлених із сталі Гадфільда в умовах подрібнення мінеральної сировини проведений у роботі [111] показує, що інтенсивність зношування їх робочих поверхонь суттєво залежить від глибини зношеного шару: поверхневі шари товщиною 3–5 мм демонструють високу зносотривкість, тоді як по мірі просування вглиб матеріалу спостерігається нелінійне зростання інтенсивності зношування, яке швидко переростає у катастрофічне (рис. 1.8). Автори пов'язують такий характер зміни інтенсивності зношування із особливостями формування структури у процесі кристалізації виливків, а саме наявністю у поверхневому шарі дрібнозернистої структури (внаслідок високих швидкостей переохолодження) та укрупненням зерен по мірі просування вглиб матеріалу. Крім того, зносотривкість литих молотків додатково знижується за рахунок наявності у структурі дефектів, типових для литва, таких як неметалеві включення та пори.



а

б

Рисунок 1.6 – Загальний вигляд молоткової дробарки (а) та характер зношування молотків виготовлених із високохромистого чавуну (б) [109]



а

б

Рисунок 1.7 – Характер руйнування поверхонь молотків дробарок: а – утворення сітки мікротріщин; б – сліди викришування та абразивного зношування [109]

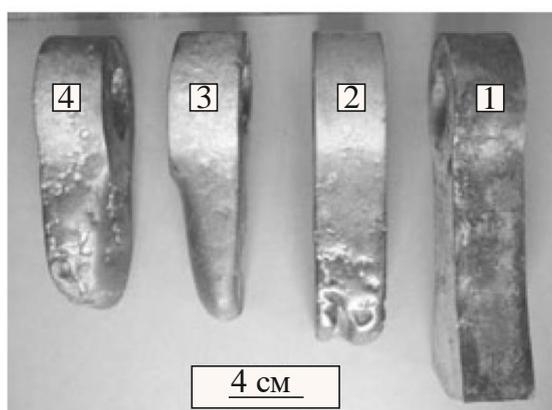


Рисунок 1.8 – Характер зношування бил молоткових дробарок, виготовлених із сталі Гадфільда за даними [111]: 1 – молотки у вихідному стані, 2–4 – після експлуатації

З метою вибору оптимального матеріалу для виготовлення робочих елементів молоткових дробарок для потреб цементної промисловості у роботі [110] було проведено порівняльний аналіз типової сталі Гадфільда (вміст  $C$  – 1.3 % та  $Mn$  – 14 мас. %) із аустенітною структурою та високохромистого чавуну ( $C$  – 2.9 % та  $Cr$  – 17 мас. %) шляхом проведення триботехнічних випробувань за схемою “палець (сталевий сферичний індентор) – диск (зразки досліджуваних матеріалів)” відповідно до стандарту *ASTM G99*. Результати показали, що за низьких навантажень (114 Н), які імітують розмелювання відносно м'яких порід, зносотривкість досліджених матеріалів є практично ідентичною, однак за підвищення навантаження до 190 Н сталь Гадфільда демонструє удвічі нижчу зносотривкість ніж високохромистий чавун. Вимірювання твердості досліджених матеріалів у вихідному стані та у треках залишених після триботехнічних випробувань показали, що для зразків із сталі Гадфільда твердість зростає від 28 до 52 *HRC*, тоді як для високохромистого чавуну – від 57 до 63 *HRC*. Разом з цим, знос контртіла та коефіцієнт тертя у трибоспряженні зі сталлю Гадфільда є у 2–3 рази нижчим ніж із високохромистим чавуном.

Таким чином, аналіз даних робіт [109–111] показує, що на етапі динамічного впровадження абразиву (кусків породи) у поверхню робочих елементів найбільш ефективна протидія зношуванню забезпечується інтенсивним деформаційним зміцненням за рахунок субструктурного зміцнення сталі, тоді як у процесі проковзування абразивної частинки протидія зношуванню забезпечується наявністю структурних складових із підвищеною мікротвердістю.

Аналіз відпрацьованих плит щоккових дробарок (рис. 1.9) проведений у роботі [40] показує, що під дією ударно-абразивного зношування відбувається практично повна втрата геометрії робочих виступів (особливо у центральних зонах), що призводить до різкого зниження ефективності подрібнення сировини.

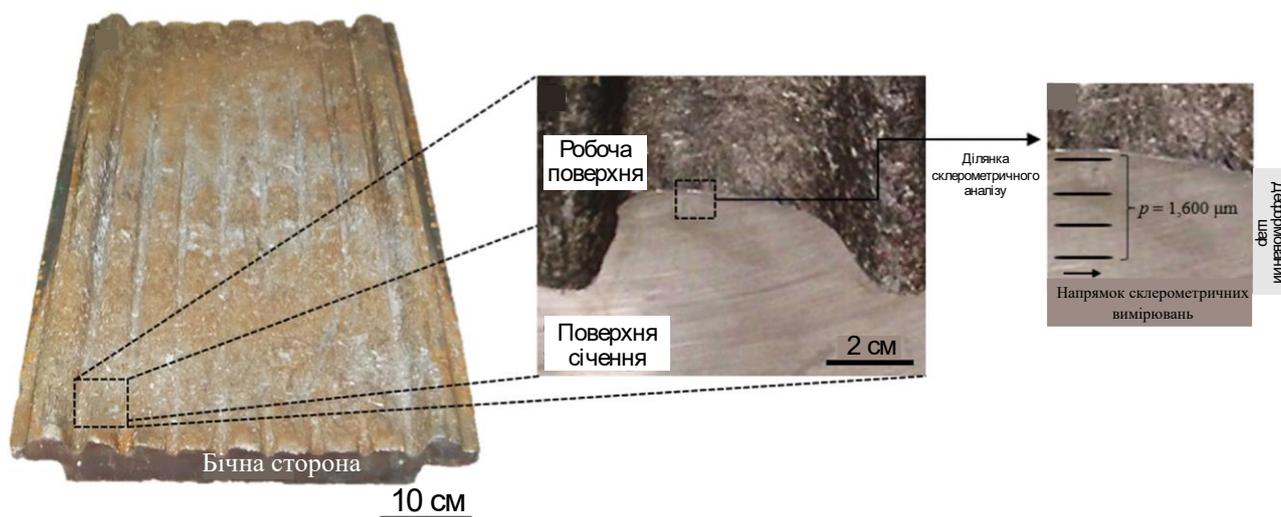


Рисунок 1.9 – Характер зношування плит шокових дробарок за даними [40]

Мікроскопічні та мікродюрметричні дослідження ділянок, які прилягають до робочих поверхонь показують, що їх структура складається із аустеніту, внутрішньозернова будова якого відрізняється від вихідного стану (рис. 1.10, *a*) свідчить про субструктурне зміцнення, яке проходить шляхом мікродвійникування (рис. 1.10, *б*). Твердість поверхні на відстані  $\sim 500$  мкм від робочої поверхні становить 6–7 ГПа і далі плавно знижується до значення до значення 3 ГПа (твердість марганцевого аустеніту після литва) на відстані 4 мм від зони контакту. Не зважаючи на підвищену мікротвердість поверхневих шарів результати склерометричних досліджень із використанням індентору Роквелла не показують значного підвищення опору зняттю поверхневого шару, однак спостерігається залежність даної характеристики від переважної кристалографічної орієнтації зерен, а, відповідно, і кількістю систем ковзання, які забезпечують проходження мікродвійникування.

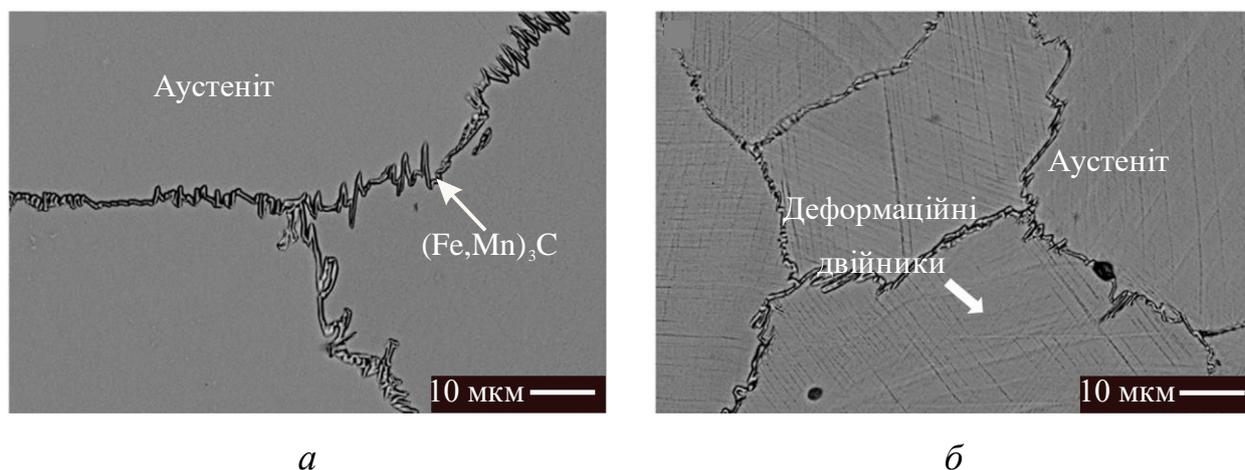


Рисунок 1.10 – Структура матеріалу плит шоккових дробарок у вихідному стані (а) та у приповерхневому шарі після експлуатаційного зміцнення (б) [40]

У роботі [112] проводився порівняльний аналіз експлуатаційних характеристик конусів дробарки (верхнього та нижнього), отриманих методом литва, із двох високомарганцевих сталей, які відрізнялись вмістом  $Mn$  (12 та 14 мас. %). Вміст вуглецю у сталях становив 1.4 мас. %, а концентрація інших легуючих елементів ( $Mo$ ,  $Nb$ ,  $Cr$  та  $Si$ ) була однаковою та не перевищувала 1 мас. %. Промислові дослідження проводили із використанням промислової дробарки *Sandvik CR660* за умов подрібнення доломітової породи, однакового фракційного та компонентного складу. Оцінка працездатності визначалась за зміною маси робочих елементів, геометрії їх робочих поверхонь та, як наслідок, продуктивності розмелювання. Результати дослідження відпрацьованих поверхонь конусів показали, що поряд із треками, які утворились внаслідок перекочування породи, на поверхні присутні сліди крихкого руйнування у вигляді тріщин (рис. 1.11). Їх утворення пов'язане із високою концентрацією карбідних фаз цементитного типу, які локалізуються по границях аустенітних зерен.

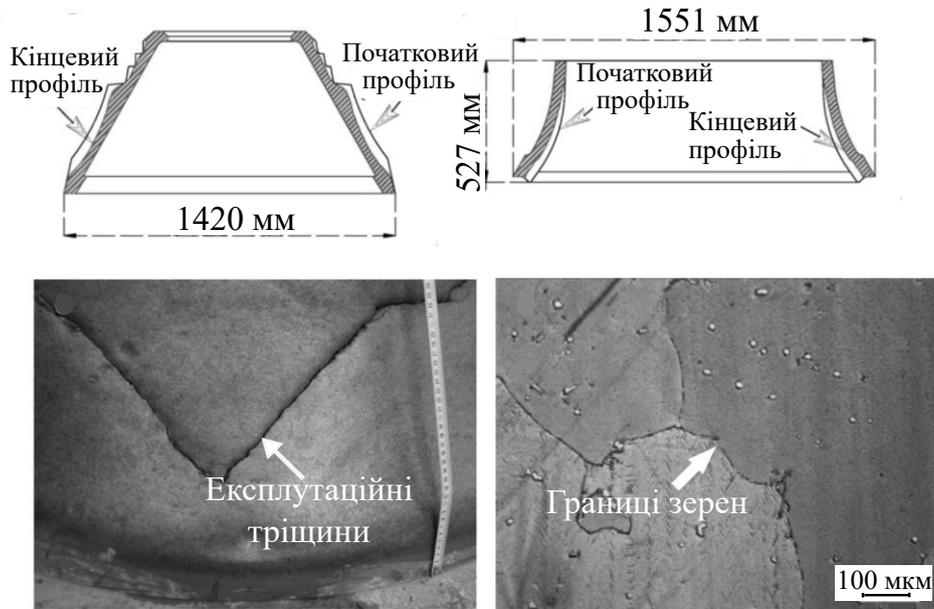


Рисунок 1.11 – Характер зносу профілю робочих поверхонь конусних дробарок та мікроструктура зношеного шару [112]

Порівняльний аналіз мікротвердості, виміряної по нормалі від робочої поверхні показує, що характер деформаційного зміцнення для конусів, виготовлених із обох сталей (із 12 та 14 мас. % *Mn*) практично однаковий: мікротвердість, виміряна по нормалі до робочої поверхні на відстані  $\sim 500$  мкм становить 5.5–7 ГПа, а по мірі просування вглиб матеріалу плавно знижується та досягає вихідної твердості марганцевого аустеніту – 3 ГПа на відстані 3 мм від поверхні. Не зважаючи на однаковий характер розподілу мікротвердості у поверхневих шарах зносотривкість сталі із вмістом 16 % *Mn* є вищою на  $\sim 16$  % при оцінюванні за втратою маси і на  $\sim 29$  % – за продуктивністю розмелювання породи. Таке підвищення зносотривкості пов'язане зі зниженням ступеню виділення карбідних фаз по границях зерен по мірі збільшення вмісту *Mn* та, відповідно, підвищення стабільності аустенітної фази (підвищення розчинності карбідних фаз в аустеніті).

### 1.7.2 Деталі землерийного обладнання

Практика використання високомарганцевої сталі у чистому вигляді для виготовлення зубів ковшових екскаваторів є не завжди виправданою, особливо

для експлуатації у середовищах, що містять породи із високою абразивною здатністю. Про це свідчать дані роботи [113], у якій проводили спостереження за зношуванням зубів екскаватора ЕКГ-5 за умов експлуатації у середовищі граніту та виявили їх низьку стійкість: 1.5–2 дні нормальної експлуатації, що відповідає 20 т транспортованої породи. Аналіз зношених зубів показав наявність різних видів зношування, на різних поверхнях. На верхній поверхні (рис. 1.12, *а*) домінуючим є ударне зношування, а на нижній – абразивне, за механізмом мікрорізання (рис. 1.12, *б*). За таких умов інтенсивність абразивного зношування у процесі експлуатації була настільки високою, що періодично проводилось перезакріплення зубів із поворотом на 180°. Значення твердості поверхневого шару після експлуатації становило  $\sim 50$  HRC та перевищувало твердість сталі у литому стані на 17 HRC. В той же час за умов роботи у середовищі мармуру (породи із значно нижчою мікротвердістю ніж граніт) спостерігається порівняно висока твердість литих зубів, а на поверхнях відсутні ознаки абразивного зношування у вигляді рисок подряпин та ін.

З метою вибору найбільш раціональної системи легування електродних матеріалів для зміцнення зубів екскаваторів авторами [114] було застосовано комбіноване багат шарове наплавлення матеріалами системи  $Fe-C3.6-Cr32$  (марка *ABRADUR 58*) та  $Fe-C0.12-Mn7-Cr19-Ni9$  (марка *INOX B 18/8/6*) із заевтектичною аустенітно-карбідною та аустенітною структурою, відповідно.



Рисунок 1.12 – Знос верхньої (*а*) та нижньої (*б*) поверхонь зуба екскаватора при роботі у середовищі граніту [113]

Результати проведених триботехнічних та промислових випробувань наплавлених покриттів показали що така комбінація елементів дозволяє досягти підвищення зносотривкості за умов ударно-абразивного зношування практично у 3 рази за рахунок поєднання у структурі пластичного нікельмарганцевого аустеніту та евтектичних карбідів хрому. За результатами аналізу зношених поверхонь наплавлених зубів після промислової експлуатації протягом 1600 год автори [113] вказують на більш інтенсивне зношування тильної поверхні (рис. 1.13, *а*) (практично у 3 рази вище) ніж фронтальної (рис. 1.13, *б*). Крім того, спостерігається залежність рівня зносотривкості від способу накладання наплавлених валиків на робочі поверхні: найнижчий знос було виявлено при перехресному наплавленні валиків.

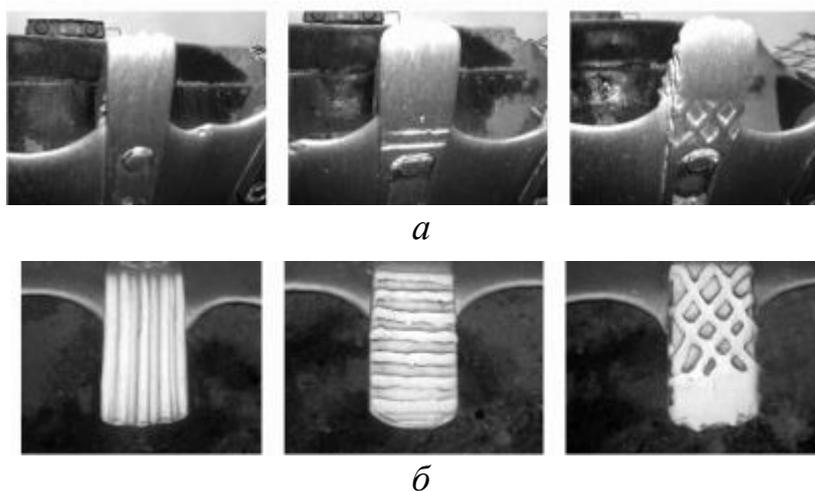


Рисунок 1.13 – Характер зношування фронтальної (*а*) та тильної (*б*) поверхонь зубів екскаватора у процесі експлуатації протягом 1600 год [114]

Наплавлення перехресними валиками електродними матеріалами системи  $Fe-C1.75-Cr25-Mn1.23$  (марка *SURODUR*) було також ефективно застосовано у роботі [115] з метою підвищення зносостійкості зубів екскаваторів, виготовлених із середньовуглецевої низьколегованої сталі за умов роботи у середовищі базальту. Після наплавлення проводили відпускання наплавленого шару в діапазоні температур 400–600 °С, яке дозволило отримати структуру поверхневого шару, що складалась із дрібнодисперсного мартенситу та зернистих ферито-цементитних сумішей із твердістю  $\sim 52 HRC$ . Не зважаючи на

те, що підвищення довговічності зубів завдяки використанню наплавлення склало 30 %, необхідність у проведенні додаткової термічної обробки суттєво ускладнює практику використання таких електродів, особливо для масивних або зубів екскаваторів, приварених до ковша.

Систематичне вивчення процесу зношування зубів екскаваторів, виготовлених зі сталі Гадфільда (марка *ZGMn13*) у процесі промислового розроблення металевих руд дозволило авторам роботи [116] запропонувати узагальнену схему процесу їх зношування (рис. 1.14, *a*), яка узгоджується із даними робіт [113,114] та полягає у встановленні нерівномірності зношування верхньої та нижньої поверхонь зубів. Результати вимірювання мікротвердості у приповерхневому шарі (рис. 1.14, *b*) зношених зубів показують, що максимальний рівень деформаційного зміцнення (точка 5, рис. 1.14, *b*) досягається у верхній частині зуба, тоді як по мірі переходу до його нижньої частини ступінь деформаційного зміцнення плавно знижується та проявляється у зниженні мікротвердості від 4 до 2.1 ГПа (твердість сталі *ZGMn13*).

Недостатня, для протидії абразивному зношуванню, твердість нижньої поверхні зубів екскаваторів, виготовлених із високомарганцевої сталі призводить до необхідності пошуку нових матеріалів та способів їх нанесення на робочі поверхні. Використання лазерного нанесення покриттів системи *Fe-Nb-C* із забезпеченням прогнозованого вмісту карбідної фази у поверхневому шарі (40–80 мас. %) для зміцнення робочих поверхонь зубів екскаваторів описано у роботі [117].

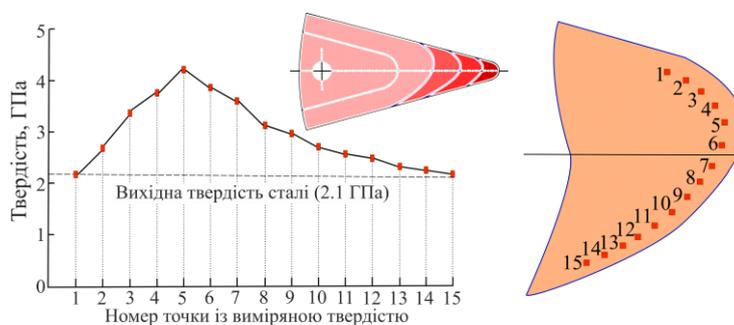


Рисунок 1.14 – Характер зношування та розподіл твердості у приповерхневому шарі для зубів екскаватора, виготовлених зі сталі Гадфільда (за даними [116])

Як вихідний матеріал для нанесення покриттів використовували порошок фероніобію системи  $Fe-Nb_{35}-C_{5}-Al_{7}-Ti_{2.5}$ . Покриття було нанесено на зуби екскаваторів *Volvo*, які працюють у гірничорудній промисловості. Отриманий поверхневий шар характеризувався виразною гетерофазовою композитною структурою, яка складалась із великої кількості ( $\sim 60$  об. %) огранених фаз  $NbC$  розмірами 10–30 мкм, рівномірно розташованих у в'язкій сталевій матриці. Результати промислових випробувань показали, що використання такого покриття дозволяє знизити масову інтенсивність абразивного зношування у 2 рази. Однак, незначна максимально можлива товщина поверхневого шару (1.5 мм), яка може бути отримана із використанням наведеного методу поряд із низькою гнучкістю технології нанесення, не дають можливість широкої практичної реалізації такого методу зміцнення зубів екскаваторів. Використання авторами [118] складної системи легування  $Fe-C-V-Cr-Nb-W$  для порошкових стрічок за умов електродугового наплавлення покриттів на основу із сталі *Hardox 450* дозволило отримати поверхневий шар товщиною  $\sim 2$  мм із мікротвердістю  $\sim 12$  ГПа, яка досягається за рахунок формування у структурі комплексних карбідів типу  $M_{23}C_6$  та  $MC$ . Зносотривкість такого покриття за даними авторів у 140–150 разів перевищує зносотривкість сталі *Hardox 450*.

Для зміцнення робочих поверхонь ґрунтообробних машин у роботі [119] пропонується проводити модифікування структури поверхневого шару сталевих деталей шляхом електродугового науглецювання поверхні із використанням обмідненого вугільного електроду. Така обробка дозволила отримати у структурі поверхневого шару відбілений чавун та досягти рівень твердості  $\sim 60$  HRC, однак технологічність процесу та якість наплавлених покриттів потребує суттєвого подальшого удосконалення.

У роботі [120] проводився порівняльний аналіз доліт чизельних плугів для глибинного розрихлювання ґрунту, у вихідному стані та наплавлених різними матеріалами електродуговим способом (рис. 1.15). Як матеріали для наплавлення було використано електроди бренду *GeKa* (Туреччина) із високохромистої (7.5

мас. % *C*) сталі, додаткового легованої *Mo* та *V* (марка *EH-600*), низьколегованої сталі (*EH-350*) та високомарганцевої (13.5 мас. % *Mn*) сталі (*EH-14Mn*).

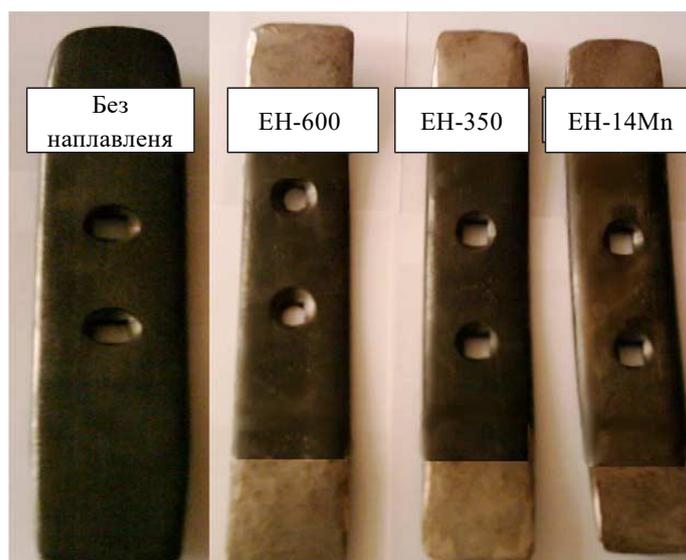


Рисунок 1.15 – Долота чизельних плугів для глибокого розрихлювання ґрунту у вихідному стані та наплавлені різними матеріалами [120]

Стендові випробовування доліт за умов, що імітують процес розрихлювання показали, що за значеннями відносної зносотривкості, долота, наплавлені високомарганцевою сталлю суттєво (практично удвічі) поступаються долотам, наплавленим електродними матеріалами марки *EH-600*, поряд з цим їх зносотривкість є вищою на ~40 % ніж доліт без наплавлення. Також, за результатами лабораторних досліджень, спостерігається чітка кореляція між твердістю та зносотривкістю. Проте, за умов експлуатаційних випробувань під час розроблення реального ґрунту зносотривкість високомарганцевої сталі зростає та є співмірною із високохромистими покриттями. Крім того, за таких умов, лінійність взаємозв'язку між твердістю поверхонь та зносостійкістю виражена значно слабше. Такий характер підвищення зносотривкості покриттів із високомарганцевої сталі при переході від стендових до експлуатаційних випробувань, очевидно викликаний тим, що у реальному робочому середовищі містяться тверді включення різної дисперсності, які вдаряючись у поверхню доліт викликають зміцнення поверхневого шару.

### 1.7.3 Різці вугільних комбайнів та дорожніх фрез

Аналіз експлуатаційної зносотривкості різців виробництва *Wirtgen*, *Sandvik*, *Betek*, *Caterpillar*, призначених для обертового руйнування асфальтобетону та за умов видобування вугілля показує, що значний вплив на їх довговічність має не лише зносотривкість твердосплавних наконечників, а й поверхні корпусу різця, оскільки у багатьох випадках спостерігається викришування працездатних твердосплавних вставок через інтенсивне ударно-абразивне зношування матеріалу корпусу. Вирішення вказаної проблеми шляхом електродугового наплавлення зносотривкими матеріалами розглянуто у роботі [121].

Авторами роботи [122] проводились дослідження високомарганцевої сталі, як матеріалу для виготовлення вставок різців видобувних вугільних комбайнів (рис. 1.16). Для підвищення абразивної зносотривкості високомарганцеві сталі із вмістом *Mn* (9.8–14.3) легували *V* (5.5–8.1), шляхом додавання ферованадію у розплав сталі марки *L120G13H*. За результатами аналізу мікроструктури, отриманих виливків було встановлено, що вона складається із аустенітної основи (матриці), у якій рівномірно розподілені огранені включення монокарбиду ванадію, розмірами  $\sim 10$  мкм та мікротвердістю  $\sim 26.5$  ГПа.

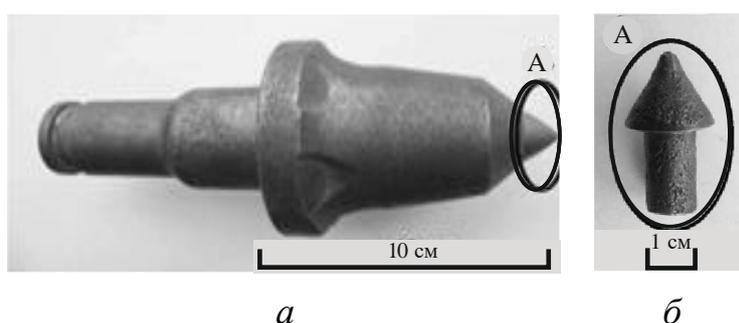


Рисунок 1.16 – Різець вугільного комбайну (*a*), оснащений вставкою із високомарганцевої сталі (*б*) [122]

Як показали стендові випробовування, абразивна зносотривкість високомарганцевої сталі, легованої ванадієм за умов абразивного зношування є удвічі вищою порівняно із стандартною, що дозволило рекомендувати її для виготовлення вставок для різців вугільних комбайнів.

Таким чином, проведений аналіз найбільш характерних робочих елементів обладнання із високомарганцевих сталей, що працюють за умов ударно-абразивного зношування показує, що найбільш сприятливою структурою поверхневого шару для умов багатократного статичного та динамічного впровадження абразивних частинок у поверхню є однофазова структура марганцевого аустеніту, однак за умов проковзування абразивних частинок, яке супроводжується процесами мікрорізання така структура характеризується низькою зносотривкістю. Одним із способів протидії розвитку зношування у результаті мікрорізання для покриттів із аустенітною структурою є забезпечення формування у центральних областях аустенітних зерен, включень фаз із високою мікротвердістю поряд із мінімізацією формування по границях аустенітних зерен карбідних фаз цементитного типу.

## 1.8 Постановка мети та завдань досліджень

Узагальнення літературних даних показує, що механізм зміцнення високомарганцевих сталей є вивчений достатньо повно, головним чином за рахунок застосування енергетичного підходу по відношенню до дефектів запакування в аустенітній фазі, залежно від співвідношення у ній розчинених *C* та *Mn*. Однак, навіть за найбільш сприятливих енергетичних умов для проходження деформаційного зміцнення, у реальних умовах експлуатації вироби із литих високомарганцевих сталей демонструють низьку зносотривкість, у випадках коли процес зношування ускладнюється за рахунок мікрорізання абразивними частинками. Наплавлення робочих поверхонь таких деталей, яке зазвичай проводиться серійними електродними матеріалами, елементний склад яких відтворює систему легування базової сталі, дозволяє відновити геометрію, проте ефективність протидії абразивному зношуванню залишається низькою. У деяких випадках вона є нижчою порівняно із базовою сталлю через виділення у структурі наплавленого шару фаз цементитного типу, збагачених *Mn*. Вирішення проблеми забезпечення абразивної зносостійкості високомарганцевих сталей за умов переходу до безударного зношування ряд авторів вбачають у розширенні системи легування серійних високомарганцевих сталей, за рахунок додавання сильних карбідоутворюючих елементів таких як, *Ti*, *Nb*, *V*, *Mo* та *Cr*. Такий підхід не дозволяє значно підвищити рівень зносотривкість, оскільки внаслідок специфіки технології отримання виробів методом литва, максимальні концентрації таких елементів не можуть перевищувати 1–2 мас. %. Таких обмежень, значною мірою, позбавлені методи наплавлення порошковими електродними матеріалами, у яких кількість легуючих елементів може досягати ~ 40 об. %. Серед відомих систем легування матеріалів для наплавлення деталей із високомарганцевих сталей найбільш поширеними є два підходи : розроблення систем легування, які є практично ідентичними до базових сталей та одночасне легування високими (~15 мас. %) кількостями *Mn* та *Cr*. Основними недоліками таких покриттів є низька абразивна зносотривкість та часткова або повна втрата здатності до деформаційного зміцнення, відповідно. Це призводить до

необхідності дослідження нових систем легування покриттів на основі високомарганцевих сталей, які базуються на принципово інших підходах, серед яких перспективними, зокрема є використання багатоконпонентних карбідних систем та реакційних сумішей, які забезпечують *in situ* формування армівних фаз. Разом з цим, додаткових досліджень потребує і вплив складу марганцевого аустеніту на його стабільність та сприятливий характер формування фазового складу при наплавленні шляхом мінімізації впливу фаз цементитного типу – найбільш небезпечних структурних складових, що знижують ударну стійкість.

Таким чином, метою роботи було встановити закономірності формування структури, фазового складу і властивостей електродугових наплавлених покриттів на основі високомарганцевої сталі та розробити нові системи їх легування тугоплавкими сполуками для забезпечення одночасно високої зносо- та ударотривкості поверхонь сталевих деталей.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі основні завдання:

- розробити модель кристалічної структури марганцевого аустеніту для теоретичного аналізу його фізико-механічних характеристик в рамках теорії функціоналу електронної густини із використанням сучасних програмних засобів;

- визначити оптимальний склад армівних фаз для покриттів на основі високомарганцевої сталі, шляхом теоретичного аналізу термодинамічних, механічних властивостей та електронної структури твердих розчинів на основі карбідних фаз із структурою *NaCl* системи *Ti-Nb-Mo-V-C* із еквімолярним вмістом металевих компонентів, а також тетрагональних боридів  $Mo_2(Fe_{1-x}Mn_x)B_2$ ;

- встановити термодинамічні параметри, які визначають розчинність *Mn* у карбідних фазах із структурою *NaCl* системи *Ti-Nb-Mo-V-C* і потрійному бориді  $Mo_2FeB_2$  та, на основі цього, розробити базу даних термодинамічних функцій для прогнозування фазового складу сплавів для наплавлення систем легування *Fe-Ti-Mo-Nb-V-Mn-C-Si* та *Fe-Mo-Mn-B-C* із використанням методики *CALPHAD*.

– провести аналіз впливу легування високомарганцевої сталі кремнієм на формування їх фазового складу за рівноважних умов та кінетику виділення цементиту за нерівноважних умов, які відповідають термічному циклу електродугового наплавлення покриттів порошковими електродами;

– дослідити фазовий склад, мікроструктуру та властивості наплавлених покриттів систем «високомарганцева сталь – простий карбід», «*Fe* – складний карбід», та «високомарганцева сталь – потрійний борид» та оптимізувати системи легування порошкових електродних матеріалів, що забезпечують структуру високомарганцевої *TWIP* сталі, армованої тугоплавкими сполуками;

– розробити нові та удосконалити існуючі методики визначення абразивної та ударно-абразивної зносотривкості наплавлених покриттів та провести порівняльний аналіз розроблених матеріалів із серійними;

– розробити порошкові електродні матеріали та технологію наплавлення із їх використанням, для зміцнення робочих поверхонь деталей і вузлів переробного, землерийного, гірничого, нафтогазового та ін. обладнання.

## РОЗДІЛ 2

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Методика моделювання кристалічних структур фаз у системі «високомарганцева сталь – тугоплавкі сполуки» та їх властивостей, шляхом першопринципних (*ab initio*) розрахунків

#### 2.1.1 Основні програмні засоби та апаратне забезпечення

Основний об'єм розрахунків щодо встановлення структури та властивостей найбільш важливих фаз (аустенітної матриці та армівних включень) було проведено у рамках *DFT*, шляхом ітераційного розв'язку (у наближенні самоузгодженого поля) рівнянь Кона-Шема для 3D структур [18] із використанням плоских хвиль, відповідно до теореми Блоха [123], виражених через набори емпіричних псевдопотенціалів [124]. Опис обмінно-кореляційного потенціалу проводився методом узагальненої градієнтної апроксимації (*GGA*) у представленні Педью-Бурке-Ернзергофа (*PBE*) [125]. Для інтегрування періодичної хвильової функції в першій зоні Бріллюена оберненої ґратки проводили її розбиття на  $n_1 \times n_2 \times n_3$  сітку  $k$ -точок за схемою Монхорста-Пека [126]. Для автоматичного розбиття на стандартні сітки у випадку розрахунку однотипних структур використовувався метод визначення  $k$ -точок, що припадають на один атом оберненої ґратки (*KPPRA*). В усіх випадках було задано значення  $KPPRA \geq 1000$  (за умов проведення високоточних розрахунків зонної структури значення  $KPPRA$  становило 4000). Для проведення першопринципних розрахунків було використано наступні *ab-initio* коди: *CASTEP* [21] v. 19.11 та v. 20.11 (академічна ліцензія 240A5JJ) із набором ультрам'яких [124] псевдопотенціалів, що генерувались у процесі розрахунку, типу *OTFG-QC5* та *OTFG-C19*; *Quantum Espresso* [22] v.6.8 та v.7 із набором псевдопотенціалів *GBRV* v.1.5 [127]; *VASP* v.6.1. [19,20] із використанням псевдопотенціалів для проєкційних приєднаних хвиль (*PAW*) [128].

Ліцензійні версії кодів *VASP* (ліцензія користувача № 20-0253) та *CASTEP* (ліцензія користувача № 240A5JJ) встановлені на кластері (*HPC*) *Apocrita* на базі Лондонського університету королеви Марії (*QMUL*) було використано шляхом

дистанційного доступу (zareєстрований користувач *trx564*). Для розрахунків було вибрано підсистему *SDV* кластера, яка складалась із 32 комп'ютерів, кожен із яких містить два 12-ти ядерних процесори *Core Intel Xeon Gold 6126 (Skylake)* та 192 Гб оперативної пам'яті. Передача завдань на кластер здійснювалась через систему *Univa Grid Engine* шляхом їх представлення у вигляді *Bash*-скриптів. Розрахунки із використанням кластера проводились у співпраці із доктором Девісом Ді Томмасо, керівником дослідної групи на базі Школи Біологічних і Хімічних Наук (*QMUL*).

Графічна інтерпретація перед- та постпроцесорний аналіз даних проводився із використанням таких програмних засобів як *Amsterdam Modelling Suite* (ліцензія користувача № *u24392*), *XCrySDen* [129], *C2x* [130] *Vesta3* [131(р. 3)] та *Burai* [132].

### 2.1.2 Методика визначення термодинамічних властивостей чистих фаз стехіометричних сполук

Розрахунок термодинамічних характеристик чистих фаз проводився шляхом визначення фононного спектру із використанням коду *VASP* у поєднанні із кодом *Phonopy* [133]. Розрахунки проводились для масивних надґраток ( $2 \times 2 \times 2$ ) в рамках теорії збурень для функціоналу електронної густини (*DFPT*) [134] методом лінійного відгуку, а їх основним результатом було встановлення сил що діють на атоми за різних зміщень (коливань) у кристалічній ґратці. Безпосередньо термодинамічні властивості визначались із використанням підходу гармонійної апроксимації, відповідно до якого для кристалів, у яких атоми  $k$  розташовані у рівноважних позиціях  $r(lk)$  відповідних кристалічних ґраток  $l$  та мають можливість коливання відносно рівноважних позицій на величини  $u(lk)$ , потенціальна енергія, представлена у вигляді ряду, буде визначатись як:

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{lk} \sum_{\alpha} \Phi_{\alpha}(lk) u_{\alpha}(lk) + \frac{1}{2} \sum_{ll'kk'} \sum_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') u_{\alpha}(lk) u_{\beta}(l'k') + \frac{+1}{3!} \sum_{ll'l''kk'k''} \sum_{\alpha\beta\gamma} \Phi_{\alpha\beta\gamma}(lk, l'k', l''k'') \times u_{\alpha}(lk) u_{\beta}(l'k') u_{\gamma}(l''k'') + \dots \quad (2.1)$$

де  $\alpha$ ,  $\beta$  та  $\gamma$  показують напрямки осей, а коефіцієнти ряду  $\Phi_0$ ,  $\Phi_\alpha(lk)$ ,  $\Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k')$ ,  $\Phi_{\alpha\beta\gamma}(lk, l'k'l''k'')$  представляють собою константи силової взаємодії 0, 1, 2 та 3-го порядків, відповідно. За малих переміщень та постійного об'єму, визначення атомних вібрацій може бути здійснено із використанням констант другого порядку, а для вищих порядків використовується *DFPT*. Перехід від параметрів що визначають потенціальну енергію та силами що діють на атоми виражається як:  $F_\alpha(lk) = \frac{-\partial\Phi}{\partial u_\alpha(lk)}$  та  $\frac{\partial^2\Phi}{\partial u_\alpha(lk)\partial u_\beta(l'k')} = \frac{-\partial F_\beta(l'k')}{\partial u_\alpha(lk)}$  для сил першого та другого порядку відповідно. Взаємозв'язок між енергетичним станом кристалу із зміщеними атомами та коливними характеристиками, отриманий у результаті визначення власних значень для динамічної матриці має вигляд :

$$\sum_{\beta k'} D_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) e_{\mathbf{q}j}^{\beta k'} = \omega_{\mathbf{q}j}^2 e_{\mathbf{q}j}^{\alpha k}, \quad (2.2)$$

де  $D_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \sum_{l'} \frac{\Phi_{\alpha\beta}(0k, l'k')}{\sqrt{m_k m_{k'}}} e^{iq[r(l'k') - r(0k)]}$ ,  $m_k$  – маси атомів виду  $k$ ,  $\mathbf{q}$  – хвильовий вектор,  $j$  – дисперсійної кривої,  $\omega_{\mathbf{q}j}$  – фононна частота,  $e_{\mathbf{q}j}$  – поляризаційний вектор, який містить інформацію про колективне переміщення атомів. Фононна густина станів визначається як :

$$g(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}j} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}j}), \quad (2.3)$$

де  $N$  – кількість елементарних кристалічних комірок у кристалі. За відомого розподілом фононних частот по зоні Бріллюена термодинамічні характеристики визначали за рівняннями :

$$E_{ph}(T) = \sum_{\mathbf{q}j} \hbar\omega_{\mathbf{q}j} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}j}}{k_B T}\right)} - 1} \right], \quad (2.4)$$

$$C_v(T) = \sum_{\mathbf{q}j} C_{\mathbf{q}j} = \sum_{\mathbf{q}j} k_B \left( \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}j}}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}j}}{k_B T}\right)}}{\left[ e^{\left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}j}}{k_B T}\right)} - 1 \right]^2}, \quad (2.5)$$

$$F_{ph}(T) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}j} \hbar\omega_{\mathbf{q}j} + k_B T \sum_{\mathbf{q}j} \ln \left[ 1 - e^{\left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}j}}{k_B T}\right)} \right], \quad (2.6)$$

$$S(T) = \frac{1}{2T} \sum_{qj} \hbar \omega_{qj} \coth \left[ \frac{\hbar \omega_{qj}}{2k_B T} \right] - k_B T \sum_{qj} \ln \left[ 2 \sinh \left( \frac{\hbar \omega_{qj}}{2k_B T} \right) \right], \quad (2.7)$$

де  $E_{ph}$  – енергія фононної системи,  $C_v$  – теплоємність за сталого об’єму,  $F_{ph}$  – вібраційний вклад в енергію Гельмгольца,  $S$  – ентропія,  $\hbar$  – зведена стала Планка. Найбільш важливою характеристикою для опису чистих фаз у багатокомпонентних системах є теплоємність за сталого тиску  $C_p$ , тому для отримання даної характеристики із використанням відомих значень  $C_v$  проводили розрахунки методом квазігармонійного наближення (QHA), який базується на розрахунку фононних характеристик для надграток із різними об’ємами та подальшої апроксимації отриманих даних із використанням безрозмірного параметру Грюнайзена :

$$\gamma = - \sum_{qj} \frac{V}{\omega_{qj}(V)} \frac{\partial \omega_{qj}(V)}{\partial V} \frac{C_{qj}}{C_v}, \quad (2.8)$$

Перехід від енергії Гельмгольца до енергії Гіббса проводили відповідно до співвідношення :

$$G(T, P) = \min_V [F(T, V) + PV], \quad (2.9)$$

де  $F(T, V)$  може бути представлено як суму повної енергії  $E(V)$ , що припадає на гратку та вібраційного вкладу у вільну енергію розрахованого за рівнянням (2.6). Мінімізацію за об’ємом проводили на основі визначення 10 значень енергії для надграток, що відрізнялись за об’ємом від рівноважного значення з кроком 2 % (по 5 значень у сторону зменшення та збільшення). Апроксимацію проводили відповідно до рівняння стану (EOS) запропонованого у роботі [135]. На основі розрахованого за рівнянням (2.9) значення енергії Гіббса значення об’ємного модуля всебічного стиску визначали як :

$$B_T = V \left( \frac{\partial^2 G(T, P)}{\partial V^2} \right)_{T, P}. \quad (2.10)$$

За відомими значеннями  $\gamma$  та  $B_T$ , коефіцієнт термічного розширення та температурну залежність теплоємності за сталого тиску визначали за формулами :

$$\alpha(T) = \frac{\gamma C_v}{B_T V}, \quad (2.11)$$

$$C_p(T) = C_v(1 + \alpha \gamma T). \quad (2.12)$$

### 2.1.3 Методика визначення механічних властивостей

Оцінка рівня механічних властивостей на основі даних отриманих із використанням *ab initio* кодів передбачає визначення компонентів тензора модулів пружності  $C_{ijkl}$ , які пов'язують поздовжню деформацію ( $\varepsilon_{kl}$ ) та розтягуюче напруження ( $\sigma_{ij}$ ) для структур із оптимізованою геометрією відповідно до узагальненого закону Гука [136]:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (2.13)$$

Для марганцевого аустеніту і тугоплавких сполук із ГЦК структурою (тугоплавкі карбіди) та складних боридних фаз із тетрагональною ґраткою використовувався запис тензора модулів пружності (матриці жорсткості) із шістьма незалежними пружними константами:

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}, \quad (2.14)$$

де  $C_{21} = C_{12}$ ,  $C_{22} = C_{11}$ ,  $C_{23} = C_{13}$ ,  $C_{31} = C_{13}$ ,  $C_{32} = C_{13}$  та  $C_{55} = C_{44}$ .

Висновок про механічну стабільність на основі значень пружних констант проводився відповідно до критеріїв запропонованих у роботі [137], які для кубічної та тетрагональної кристалічних систем записуються, відповідно, як:

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{44} > 0; \quad (2.15)$$

$$C_{11} > |C_{12}|, 2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12}), C_{44} > 0, C_{66} > 0. \quad (2.16)$$

За відомих значень пружних констант із використанням усередненої моделі Фойгта-Ройса-Хілла (VRH) [138] проводилось визначення модуля об'ємного стиску ( $B$ ) та модуля зсуву ( $G$ ) для полікристалічних матеріалів, зокрема за Фойгтом їх розраховували як:

$$B_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + C_{13} + C_{23}), \quad (2.17)$$

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23}) + \frac{1}{5}(C_{44} + C_{55} + C_{66}), \quad (2.18)$$

за Ройсом :

$$B_R = [(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})]^{-1}, \quad (2.19)$$

$$G_R = 15[4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - (S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})]^{-1}, \quad (2.20)$$

де  $S$  – компоненти матриці піддатливості. Таким чином, значення за усередненою схемою Хілла ( $VRH$ ) розрахунок проводився за формулами:

$$B = \frac{B_V + B_R}{2}, \quad (2.21)$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2}. \quad (2.22)$$

Далі за відомими значеннями  $B$  та  $G$  було розраховано модуль Юнга ( $E$ ) та коефіцієнт Пуассона ( $\nu$ ) за формулами :

$$E = \frac{9GB}{G+3B}, \quad (2.23)$$

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(G+3B)}. \quad (2.24)$$

Однією із найбільш важливих характеристик для забезпечення зносостривкості, яка може бути отримана на основі відомих значень модулів пружності є твердість за Віккерсом ( $HV$ ), яка за даними *X. Chen* [139] для сполук із високою часткою ковалентного зв'язку із достатньою точністю апроксимується емпіричним рівнянням:

$$H_V^{Chen} = 2(k^2 G)^{0.585} - 3, \quad (2.25)$$

де  $k$  представляє собою співвідношення  $\frac{G}{B}$ , відоме під назвою критерія П'ю (*Pugh*) [27] (за обернених значень критерію вище 1.75 матеріали класифікують як пластичні, нижче – крихкі). Рівняння (2.25) було удосконалено авторами роботи [140] з метою позбавлення від можливих негативних значень твердості для деяких сполук та набуло вигляду :

$$H_V^{Tian} = 0.92k^{1.137} G^{0.708}. \quad (2.26)$$

Відповідно до даних роботи [141] для ряду керамічних матеріалів із ковалентним або іонним типом хімічного зв'язку спостерігається значна кореляція твердості

за Віккерсом із модулем Юнга та коефіцієнтом Пуассона, яка описується видозміненою формулою (2.25):

$$H_V^{Mazhnik} = 0.096 \frac{(1 - 8.5\nu + 19.5\nu^2)E}{(1 - 7.5\nu + 12.2\nu^2 + 19.6\nu^3)} \quad (2.27)$$

Іншою важливою характеристикою керамічних матеріалів, яка може визначена на основі відомих пружних констант є тріщиностійкість, виражена через критичний коефіцієнт інтенсивності напружень  $I$ -ої моди руйнування ( $K_{Ic}$ ), який за даними [141] може бути розрахований за емпіричною формулою :

$$K_{Ic} = f_{EN} \alpha_0^{-\frac{1}{2}} V_0^{\frac{1}{6}} [\zeta(\nu)E]^{\frac{3}{2}}, \quad (2.28)$$

де  $f_{EN}$  – емпіричний фактор, що визначає рівень електронегативності,  $\alpha_0$  – константа, яка залежить від характеру хімічного зв'язку у матеріалі (для ковалентного та іонного значення  $\alpha_0$  є рівним 8840 ГПа),  $V_0$  – об'єм, який припадає на 1 атом ( $\text{Å}^3$ ),  $\zeta(\nu)$  – емпірична функція для апроксимації коефіцієнту Пуассона.

Розрахунок пружних констант для марганцевого аустеніту карбідів із структурою  $NaCl$  проводився із використанням коду *CASTEP* 19.11 у поєднанні із кодом *Elastics Constants*, розробленого А. Walker [142(p.)] та призначеного для генерування та аналізу напружень у деформованих ґратках за методикою описаною у роботі [143]. У випадку складних боридів розрахунок проводився за аналогічною методикою, однак із урахуванням магнітного упорядкування. Для цього було використано код *VASP* у комбінації із програмою аналізу результатів розрахунків *VASPKIT v. 1.3.5*. [144].

У багатьох випадках спостерігається кореляційний зв'язок між механічними характеристиками фаз впровадження із ГЦК та тетрагональними структурами (карбіди, бориди) та їх термодинамічною стабільністю. Її критерієм, зокрема є енергія формування фази заданої кристалічної структури із елементів, яка визначалась як:

$$E_f = \frac{1}{\sum_i N_i} [E_t - \sum_i N_i E_{ai}], \quad (2.29)$$

де  $E_t$  – повна енергія кристалу на атом,  $N_i$  – атоми, що утворюють структуру,  $E_{ai}$  – енергії (на атом) найбільш стабільних кристалічних структур із атомів  $N_i$ .

За відомими значенням пружних констант було розраховано поздовжню ( $v_l$ ) та поперечну ( $v_t$ ) складові швидкостей поширення звукових хвиль за рівняннями запропонованими у роботі [145]:

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, v_l = \sqrt{\frac{(B + \frac{4}{3}G)}{\rho}}, \quad (2.30)$$

відповідна середня швидкість поширення звуку виражається, як :

$$v_a = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}}. \quad (2.31)$$

Використовуючи розраховані за формулою (2.31) значення ( $v_a$ ) для модельних структур було розраховано температуру Дебая, важливу характеристику, яка тісно корелює із рядом фізико-механічних характеристик, важливих із точки зору розроблення зносотривких сплавів (пружними константами; енергіями активації дифузії, поверхні, границь зерен та формування дефектів, температурою плавлення; коефіцієнтом термічного розширення). При розрахунках її значень використовували формулу:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left( \frac{3n}{4\pi V_0} \right)^{\frac{1}{3}} v_a. \quad (2.32)$$

2.1.4 Встановлення параметрів кристалічної структури та механічних властивостей твердих розчинів на основі тугоплавких сполук методом віртуального кристалічного наближення

Визначення властивостей неупорядкованих твердих розчинів із використанням методу віртуального кристалічного наближення (VCA) в рамках *DFT* є ефективним методом досягнення задовільної точності розрахунків при порівняно низьких затратах обчислювальної потужності. Основним обмеженням даного методу є низька точність при визначенні надлишкових термодинамічних властивостей фаз (таких як ентальпія та енергія Гіббса змішування) впровадження, які проявляють суттєві відхилення від правила Вегарда. Разом з цим відомі приклади успішного прогнозування пружних констант для твердих

розчинів на основі багатоконпонентних систем, зокрема у роботі [146] із використанням коду *CASTEP* було розраховано параметри ґраток високоентропійних сплавів системи *FeCoNiCr*, які знаходяться у хорошій відповідності із наявними експериментальними даними. Властивості високоентропійних карбідних фаз (*HECs*) системи *Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta-C* методом *VCA* було достатньо точно визначено авторами [147], що дало можливість вибрати найбільш оптимальний компонентний склад для отримання дослідних карбідів *TiHfVTaC*.

Основна концепція, *VCA*, яка була використана під час досліджень фаз типу  $(A_{1-x}B_x)C$ , що представляли карбіди із структурою *NaCl* та складні бориди  $A_{1-x}B_x(Mo,B)_2$  із тетрагональною структурою полягала в усередненні псевдопотенціалів відповідних фаз: *AC* і *BC* та  $A(Mo,B)_2$  і  $B(Mo,B)_2$ , відповідно.

Результуючі псевдопотенціали для фаз, що імітують тверді розчини розраховували за формулою:

$$V_{VCA}(r) = (1-x)V_{AC(A(Mo,B)_2)}(r) + xV_{BC(B(Mo,B)_2)}(r), \quad (2.33)$$

де  $x$  – фракція. В рамках *DFT* для системи, що містить  $N_v$  валентних електронів повна енергія ( $E_t$ ) було представлено як :

$$E_t[\{\phi_i\}, \{R_I\}] = U(\{R_I\}) + \sum_i \left\langle \phi_i \left| \frac{-1}{2} \nabla^2 + V_{ext} \right. \right\rangle + \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[n], \quad (2.34)$$

де  $R_I$  показує розташування вузла кристалічної ґратки  $I$  із відповідним псевдопотенціалом  $V_{ps}^I$ ,  $n(r)$  – електронна густина,  $E_{xc}$  – обмінно-кореляційна енергія,  $U(\{R_I\})$  – енергія іонної взаємодії  $V_{ext}$  – зовнішній псевдопотенціал, який відповідно до підходу *VCA* для твердих розчинів на основі карбідних і боридних фаз було розраховано за формулою:

$$V_{ext}(r, r') = \sum_I \sum_{M(Fe-Mn)} w_M^I V_{ps}^{M(Fe-Mn)}(r - R_I, r' - R_I), \quad (2.35)$$

де  $V_{ps}^M$  – псевдопотенціал для даного металевого компоненту  $M$ , розташованого у вузлі  $I$ , а  $w_M^I$  – показує його відносний вміст, так що загальний вміст у кожному

вузлі становить 1. При виборі вузлів кристалічних ґраток для імітації твердих розчинів заміщення для модельних структур тугоплавких карбідів та боридів (рис. 2.1) було проведено їх умовне розбиття на підґратки зайнятих даним типом атомів. Так моделі тугоплавких карбідів типу  $MC$  із ГЦК структурою (просторова група  $Fm-3m$ ) містили одну підґратку заповнену атомами вуглецю а іншу – металевими атомами ( $M$ ), які представляли собою чисті  $Ti$ ,  $Nb$ ,  $V$ ,  $Mo$  та їх різні комбінації в еквімолярних співвідношеннях. Для боридних фаз тетрагональна ґратка просторової групи  $P4/mbm$  містила три підґратки заповнених, відповідно, атомами  $B$ ,  $Mo$  та металевими атомами ( $M$ ), роль яких виконували різні співвідношення  $Fe$  та  $Mn$ . Для карбідних фаз розрахунок методом  $VCA$  було проведено із використанням коду  $CASTEP$ . Релаксацію структури було проведено із використанням алгоритму  $BFGS$  [148] за методом  $GGA$  із використанням обмінно-кореляційного функціоналу  $PBE$ . Взаємодію електронів із ядром описували із використанням ультратрам'яких потенціалів Вандербільдта  $v. C19$ , які компілювались у процесі розрахунку. Інтегрування по першій зоні Бріллюена було здійснено із використанням сітки  $k$ -точок із розбиттям  $8 \times 8 \times 8$ . Розрахунок проводився на відтинку енергії плоских хвиль 520 еВ, а збіжність самоузгодженого поля ( $SCF$ ) вважалась досягнутою за значень енергії  $< 10^{-5}$  еВ/атом, силі, що діють на іони  $< 3 \cdot 10^{-2}$  еВ /Å, і максимальному напруженню  $< 5 \cdot 10^{-2}$  ГПа. Після досягнення рівноважної геометрії (релаксації структури) для розрахунку пружних констант та подальшого визначення механічних властивостей було використано метод “напруження – деформація” із амплітудою деформації 0.03 Å .

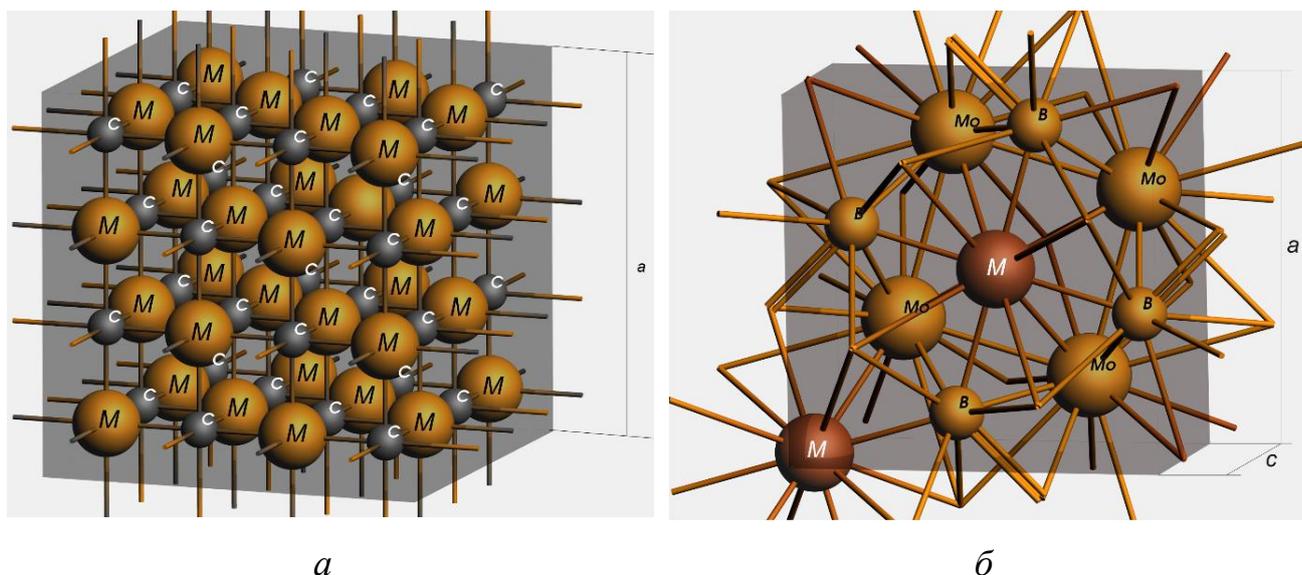


Рисунок 2.1 – Модельні структури тугоплавких сполук для розрахунку параметрів структури та властивостей методом VCA : *a* – карбідні фази; *б* – складні боридні фази

### 2.1.5 Методика *ab initio* оцінки термодинамічних властивостей неупорядкованих твердих розчинів

Для визначення термодинамічних параметрів, які характеризують здатність окремих компонентів утворювати стабільні тверді розчини було використано методики, які базуються на *ab initio* розрахунках енергетичного стану кристалічних структур – кластерів, що імітують часткові випадки твердого розчину. До методик генерації таких структур-кластерів відноситься метод структурної інверсії (*SIM*), відомий як метод Коннолі-Вільямса [149]. Він передбачає генерування кластерів на основі присвоєння значень деякій змінній  $\sigma_i$ , яка визначає характер заповнення  $i$  - того вузла ґратки атомом певного виду та для бінарної системи набуває значення «+1» або «-1». Використання даної методики було здійснено із використанням програмного коду *ATAT*, у який інтегровано модуль для генерації кластерів для неупорядкованих твердих розчинів *MAPS* (*MIT Ab initio Phase Stability*) [150]. Враховуючи, що дані, отримані на основі *ab initio* розрахунків справедливі для 0 K, їх екстраполяцію до температур важливих із практичної точки зору (до 2000 K) було здійснено із використанням комбінації підходу Монте-Карло та великого термодинамічний

потенціалу, реалізованого у програмному коді *emc2* (*Easy Monte Carlo code*) [151]. Як вихідні дані для екстраполяції було використано результати аналізу кластерної взаємодії *ECI* у кількості понад 30 надґраток, які імітують неупорядковані тверді розчини заміщення. Отримані дані було представлено у вигляді набору даних у форматі, придатному для конвертації у формат *TDB*, що використовується для аналізу даних методом *CALPHAD* із використанням модуля для оптимізації даних *PARROT* [152]. Як альтернативний до методу *SIM*, було використано метод генерування спеціальних квазінеупорядкованих структур *SQS* [153] у вигляді обмеженого набору надґраток, які містять найбільш важливі комбінації елементів. Враховуючи структурні особливості фаз (рис. 2.1), вибраних як армівні, аналіз комплексних боридних фаз було проведено із використанням підходу *SIM*, а для аналізу карбідних фаз метод *SQS*, відповідно до алгоритму, наведеного на рис. 2.2.

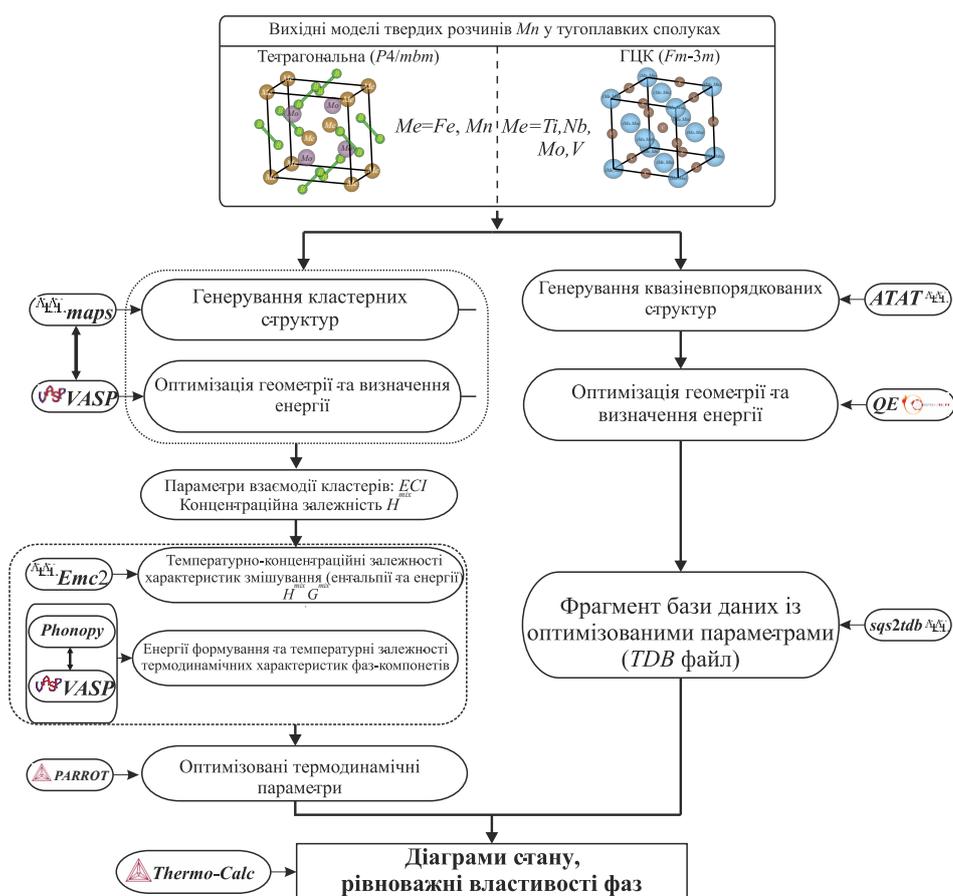


Рисунок 2.2 – Узагальнений алгоритм визначення термодинамічних властивостей фаз на основі розрахунків в рамках *DFT*

## 2.2 Методика термодинамічного аналізу фазового складу сплавів для наплавлення в рамках методики *CALPHAD*

Розроблення нових матеріалів для нанесення зносотривких покриттів, які призначені для умов роботи, що супроводжуються інтенсивним ударно-абразивним зношуванням системи «високомарганцева сталь – тугоплавкі сполуки» передбачає аналіз систем на основі заліза із високим вмістом легуючих елементів. У таких багатоконпонентних системах легування може формуватися значна кількість фаз, тому прогнозування фазового складу покриттів на їх основі із застосуванням систематизації літературних даних щодо діаграм стану, які містять необхідні компоненти є мало інформативним, з огляду на відсутність необхідних концентраційних діапазонів, характерних для зносотривких сплавів. З іншого боку, пошук бажаного фазового складу шляхом емпіричного підбору співвідношення елементів є надзвичайно трудомістким. З огляду на це, для таких систем раціонально застосовувати методики визначення термодинамічних властивостей багатоконпонентних систем через екстраполяцію даних, відомих для складових систем нижчого порядку методами комп'ютерної термодинаміки. На таких підходах базується методика, відома під назвою *CALPHAD* [154], яка у даний час широко застосовується у матеріалознавстві для задач пов'язаних із розробленням нових матеріалів на основі багатоконпонентних систем із прогнозовано високим рівнем властивостей. Не зважаючи на те, що математичний апарат методу *CALPHAD* базується на підходах запропонованих Матсом Хіллертом [155], які пізніше було узагальнено у вигляді концепції *CEF* [32], програмне забезпечення для її реалізації є досить різноманітним та представлене такими програмними засобами, як *Thermo-calc* [152], *OpenCalphad* [156], *MatCalc* [157], *Pandat* [158], *FactSage* [159], *JmatPro* [160] та ін. Не зважаючи на різне виконання центральною задачею усіх програмних засобів є пошук мінімуму вільної енергії багатоконпонентної системи залежно від співвідношення компонентів при заданих умовах (температура, тиск). Коректність результатів розрахунків за такою методикою визначається об'ємом та достовірністю термодинамічних параметрів для складових систем, які

вибрано для екстраполяції, а також адекватного представлення моделей фаз у системі.

Для виконання термодинамічного моделювання у роботі було використано ліцензійну версію програми *Thermo-Calc 2023a* (ліцензія № *Lic-103339*, надана Присяжнюку П.М.), а також *OpenCalphad v.6* (*GPL* ліцензія) із інтерфейсом *OpenCalphad CAE* (ліцензія № *IR94-A911-IIRY-4XIQ-CH5I*). Базуючись на аналізі літературних даних, основними системами легування, в межах яких проводився термодинамічний аналіз для розроблення зносоударостійких покриттів, були *Fe-Mn-Ti-Nb-Mo-V-C-Si* та *Fe-Mn-Mo-B-C*, які передбачають отримання гетерофазових сплавів із аустеніто-карбідною та аустеніто-боридною структурами, відповідно.

## 2.3 Матеріали та методика експериментальних досліджень

### 2.3.1 Вихідні матеріали та методика виготовлення дослідних зразків

Типовими матеріалами, які використовуються у сплавах для забезпечення ударно-абразивної зносотривкості є карбідні фази вольфраму ( $WC$  та  $W_2C$ ). Однак, вартість сировини для отримання карбідних фаз вольфраму значно зросла протягом останніх десятиліть та показує подальшу тенденцію до зростання. Матеріали на основі  $WC$ , завдяки їх універсальності, широко застосовуються в різних галузях, таких як обробка матеріалів, обладнання для нафти і газу, гірничі машини, кермети, зносотривкі сплави та покриття. В останньому випадку використання вольфрамових матеріалів є не завжди виправданим, оскільки ряд сполук перехідних металів демонструють співмірну або вищу мікротвердість поряд із відносно низькою вартістю за даними Геологічного товариства США (*USGS*) (рис. 2.3).

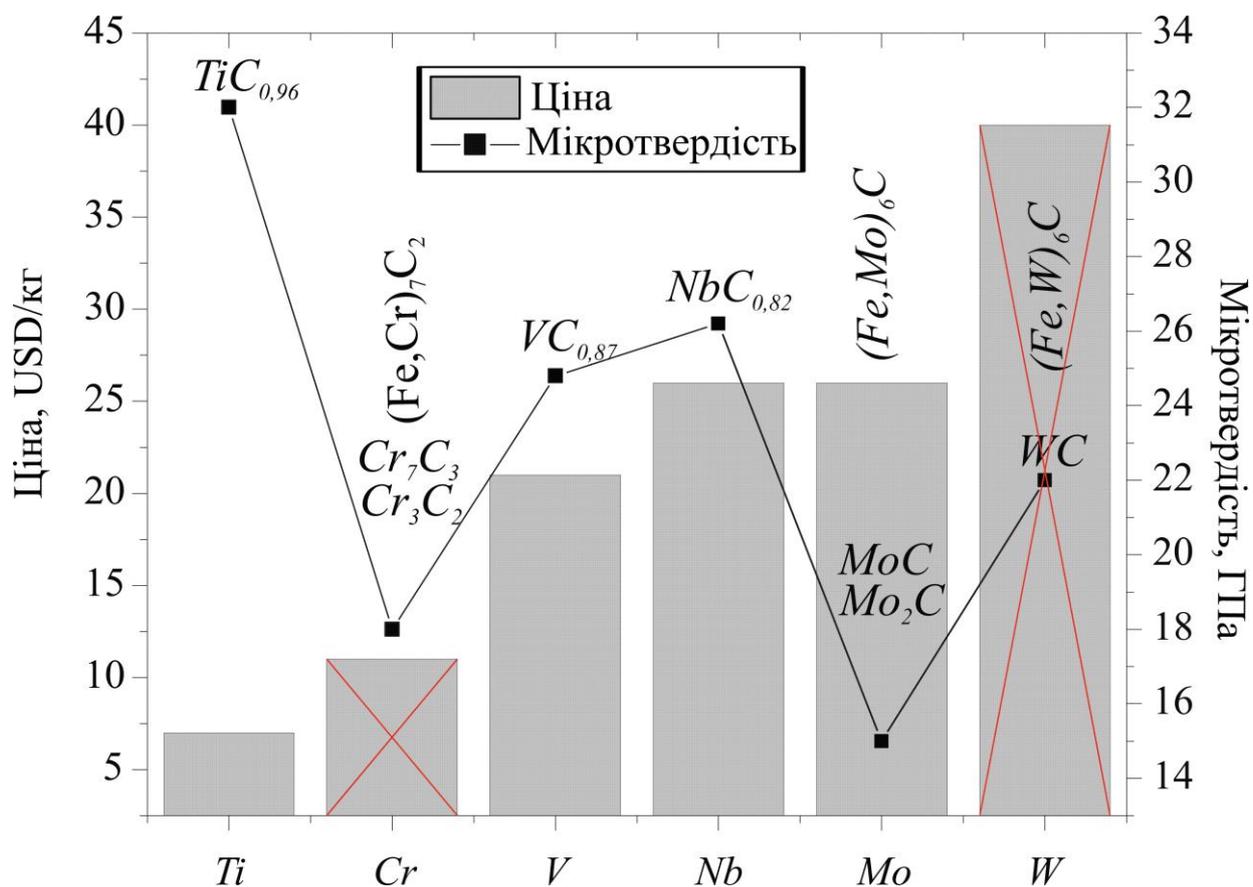
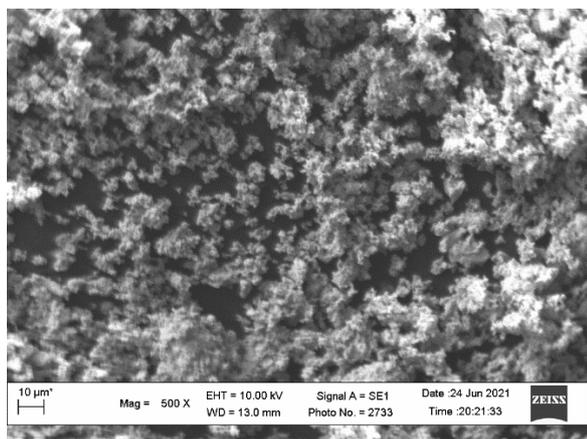
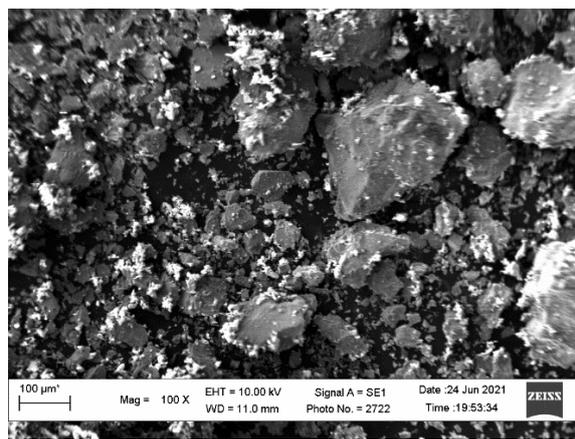


Рисунок 2.3 – Порівняльна характеристика вартості тугоплавких металів які використовуються у сплавах для наплавлення та твердості їх карбідних фаз

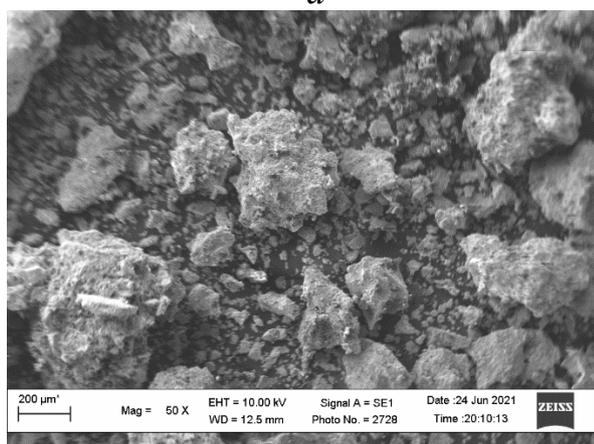
Крім того, карбіди вольфраму інтенсивно взаємодіють із розплавом висомарганцевої сталі [161] із наступним утворенням складних карбідних фаз типу  $(W,Fe,Mn)_6C$ . Альтернативні до вольфрамових матеріалів високохромисті сплави не раціонально використовувати за умов ударно-абразивного зношування через низький рівень тріщиностійкості [67]. Виходячи із цього основними вихідними матеріалами для отримання сплавів системи «високомарганцева сталь – карбід» були тугоплавкі карбіди  $NbC$  (ТУ 6.09.03.6-75),  $TiC$  (ТУ 6.09.492-75, ТУ 6.09.03.427-76 (псевдоплавлений карбід титану)),  $VC$  (ТУ 6.09.03.5-75) та  $Mo_2C$  (ТУ 6-09.03.363-75), морфологію порошоків яких наведено на рис. 2.4.



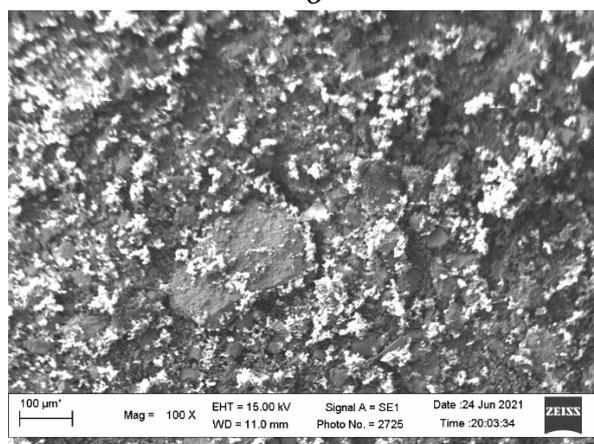
а



б



в



г

Рисунок 2.4 – Морфологія порошків карбідних фаз, використаних для виготовлення дослідних сплавів для наплавлення : а –  $NbC$ , б –  $TiC$ , в –  $VC$ , г –  $Mo_2C$

Як видно із рисунку вихідні частинки  $NbC$  характеризуються формою близькою до сферичної та середнім розміром  $\sim 1$  мкм (рис. 2.4, а). Використані карбіди псевдоплавленого  $TiC$  (рис. 2.3, б) та  $Mo_2C$  характеризувались ограненою формою та розмірами від  $\sim 50$  до  $\sim 100$  мкм, тоді як порошки  $VC$  представляли собою, як дисперсні частинки так і конгломерати розмірами до 200 мкм. Карбідні фази із даним фракційним складом дозволяють забезпечити високий рівень технологічності виготовлення порошкових електродних матеріалів, враховуючи що використання виключно дрібнодисперсних порошків не дозволяє забезпечення необхідного рівня сипучості для отримання високого рівня коефіцієнту заповнення порошкової стрічки.

Для отримання сплавів системи «високомарганцева сталь – боридна фаза», як основні компоненти було використано карбід бору ( $B_4C$ ) фракції F120 (ПРАТ "ЗАПОРІЖАБРАЗИВ") та порошки молібдену марок ПМ та МПК (*GrandLada Co.*, ЛТД) (рис. 2.5).

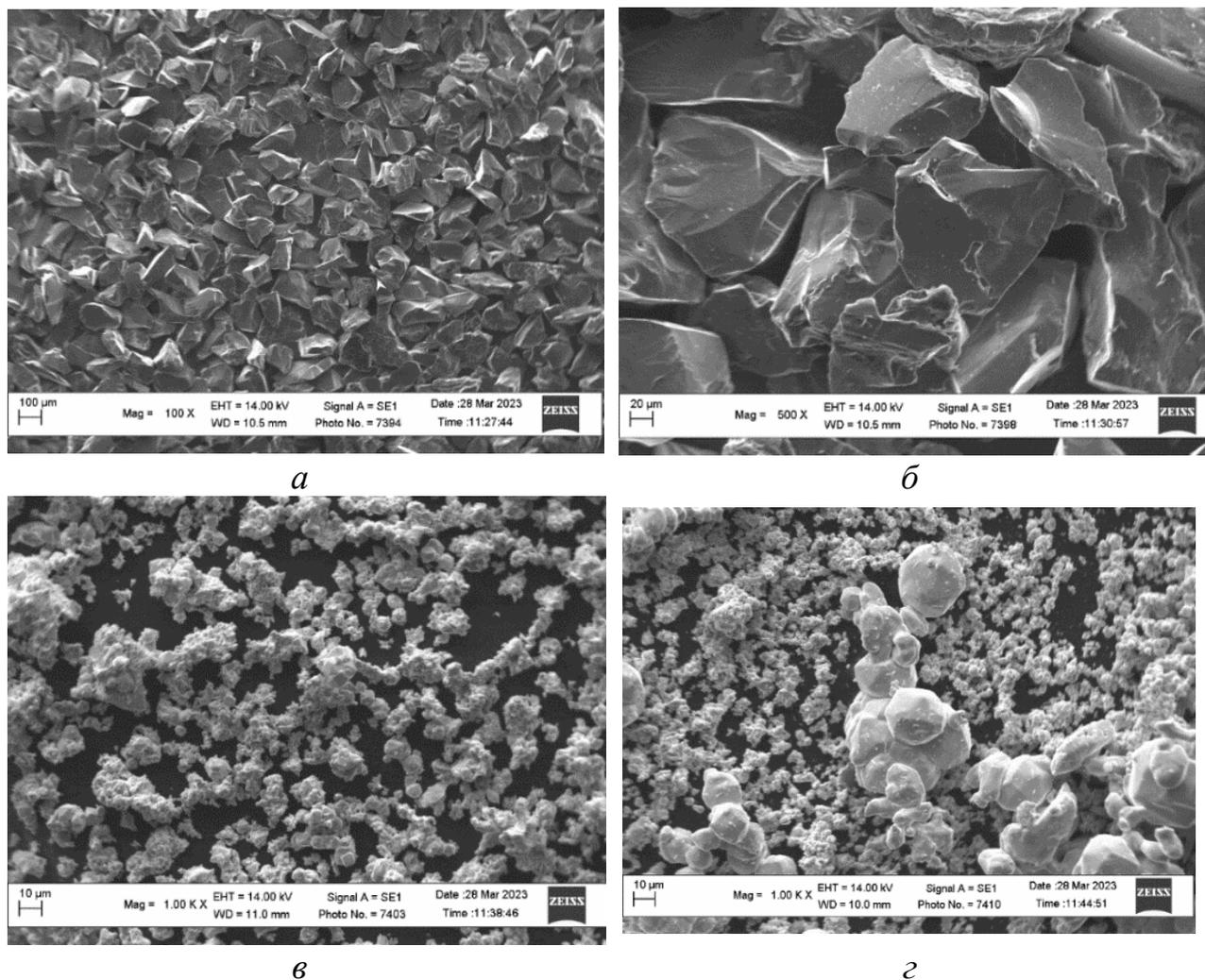


Рисунок 2.5 – Морфологія порошку карбиду бору  $B_4C$  за різних збільшень  $\times 100$  (а) та  $\times 500$  (б) і порошоків молібдену марок ПМ (в) та МПК (г), використаних для виготовлення порошкових стрічок

Морфологія використаного порошку  $B_4C$  характеризувалась колотою формою та розмірами частинок від 45 до 250 мкм (рис. 2.5, а, б), а порошки молібдену мали форму близьку до сферичної та розміри від 1 до 5 мкм. Таким чином, технологічність процесу виготовлення електродних стрічок забезпечувалась поєднанням фракційного складу та морфологічних

особливостей наведених порошків. Крім цього, додатково було застосовано порошки рутилу та фтористого кальцію, як технологічні добавки для покращення стабільності горіння дуги та захисту від атмосферного впливу.

Для забезпечення необхідного вмісту марганцю було використано легуванням комбінацією порошків *Mn* (марка МН997 (ГОСТ 6008-90)) та феросилікомарганцю марки МНС17 (ГОСТ 4756-91, ISO 5447-80), виробництва АТ "Нікопольський завод феросплавів".

Технологічний процес виготовлення порошкових стрічок було проведено на базі ТзОВ МНВЦ "Епсілон ЛТД" із використанням стану для виготовлення електродних матеріалів (рис. 2.6, *а*) у вигляді однозамкової порошкової стрічки (рис. 2.6, *б*). Стенд виготовлення електродних матеріалів складається із дозатора для регульованої подачі порошкової суміші (поз.1, рис. 2.6, *а*), роликів для формування (поз.2, рис. 2.6, *а*), роликів для подачі стрічки із низьковуглецевої сталі 08кп (ДСТУ EN 10139:2018) шириною 20 мм та товщиною 0.5 мм (поз. 3, рис. 2.6, *а*), механізму для подачі сердечника із порошкової стрічки (за необхідності) (поз. 4, рис. 2.6, *а*), витяжної вентиляції (поз. 5, рис. 2.5, *а*), блоку керування (поз. 6, рис. 2.6, *а*) та різців для розрізання стрічки на електроди довжиною 400 мм (за необхідності).

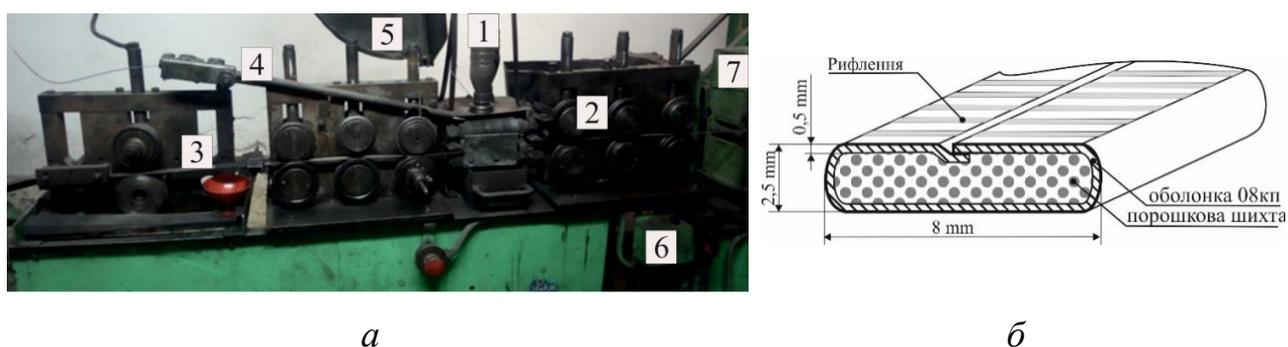


Рисунок 2.6 – Стенд для виготовлення порошкових стрічок (позначення в тексті) (*а*) та їх конструкція (*б*)

Оцінка ступеня заповнення оболонки ( $K_z$ ) шихтою проводилось за формулою:

$$Kз = 100 - \frac{W_{ел} \times 100}{W_{об}}, \quad (2.36)$$

де  $W_{ел}$  – маса електроду заповненого шихтою,  $W_{об}$  – маса оболонки без шихти (28 гр.). Параметр  $Kз$  було визначено за результатами зважування не менше трьох електродів кожного типу. Склад експериментальних електродів для досліджень наведено у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Елементний склад наплавлених покриттів, наплавлених із використанням експериментальних порошкових стрічок

Система легування експериментальних електродних матеріалів	Елементний склад, мас. %									
	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Si</i>	<i>C</i>	<i>Nb</i>	<i>V</i>	<i>Ti</i>	<i>Mo</i>	<i>B</i>	<i>Cr</i>
Сталь	решта	19.0	4.0	2.0	-					
Сталь- <i>NbC</i>	решта	15.1	3.2	3.7	18.1					
Сталь- <i>VC</i>	решта	16.3	3.6	4.0		10.8				
Сталь- <i>TiC</i>	решта	16.4	3.6	4.1			10.2			
Сталь- <i>Mo<sub>2</sub>C</i>	решта	16.4	3.6	4.1				10.3		
<i>Fe-NbC</i>	решта	-	-	2.2	16.8					
<i>Fe-(Nb,Mo)C</i>	решта	-	-	2.2	8.4			8.7		
<i>Fe-(Nb,Mo,V)C</i>	решта	-	-	2.6	6.7	3.65		6.9		
<i>Fe-(Nb,Mo,V,Ti)C</i>	решта	-	-	1.9	7.7	4.2	3.9	7.9		
<i>Fe-Mo-B</i>	решта	-	-	-				24	2.7	
<i>Fe-Mo-B<sub>4</sub>C</i>	решта	-	-	0.75				24	2.7	
Сталь- <i>Mo-B<sub>4</sub>C</i>	решта	13.7	-	0.75				24	2.7	
Сталь- <i>Mo-B<sub>4</sub>C</i>	решта	14.7		0.8				17.8	2.0	
Сталь- <i>Mo-B<sub>4</sub>C</i>	решта	14.0		0.77				21.5	2.4	
Сталь- <i>Mo-B<sub>4</sub>C</i>	решта	13.3		0.73				25.0	2.8	
Сталь- <i>Mo-B<sub>4</sub>C</i>	решта	11.0		0.6				35.8	4.0	
Сталь- <i>M<sub>7</sub>C<sub>3</sub></i>	решта	10		3.0			4.0			10.0
Сталь- <i>TiB<sub>2</sub>-TiC</i>	решта	7	3.0	0.7			16.0		24	

### 2.3.2 Визначення фазового, елементного складу та параметрів структури

Визначення елементного та фазового складу, а також оцінка характеристик мікроструктури проводилось шляхом поєднання методів оптичної мікроскопії, сканівної растрової електронної мікроскопії (*SEM*), енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (*EDS*), рентгенівського фазового аналізу (*XRD*) месбауерівської спектроскопії, рентгенівського флуоресцентного (*XSF*) та мікродюрOMETричного аналізу.

Дослідження наплавлених покриттів методом світлової мікроскопії та мікродюрOMETричного аналізу було проведено із використанням металографічного мікроскопу ММР-4 та мікротвердоміру ПМТ-3М, оснащених цифровою камерою-окуляром *UCMOS05100KPA* із програмним забезпеченням *TourView*, призначеного для аналізу отриманих знімків. Визначення параметрів мікроструктури (розподіл фаз за розмірами, кількісний аналіз фазового складу) проводився із використанням програми *ImageJ* [162].

Мікроструктуру наплавлених покриттів методом *SEM* було проведено із використанням сканівного електронного мікроскопу *ZEISS EVO40XVP*, оснащеного системою рентгенівським аналізатором *INCA Energy* та енергодисперсійним спектрометром *INCA ENERGY 350* із *Li* детектором площею 10 мм<sup>2</sup>, який дозволяє забезпечити локальність аналізу від 1 мкм. Також для досліджень було використано електронний мікроскоп *Phenom XL (Nanoscience Instruments, USA)*. Залежно від задач досліджень (морфологія поверхні, фазовий склад, густина фаз) електронно-мікроскопічні дослідження проводились у режимі *SEM* або у режимі дифракції обернено відбитих електронів *BSD*. Дослідження проводились на базі Центру колективного користування науковими приладами (ЦККНП): “Центр електронної мікроскопії та рентгенівського мікроаналізу” (Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАНУ)

Експериментальні дослідження параметрів кристалічної структури методом месбауерівської спектроскопії проводили із використанням ядерних гамма-резонансних спектрометрів ЯГРС-4М та *MS-1104 Em* (рис. 2.7). Електронні месбауерівські спектри  $Fe^{57}$  отримували із використанням  $Co^{57}$  у хромовій

матриці, як джерела  $\gamma$ -квантів та калібруванні ізометричних зсувів відносно нітроприсуду натрію.

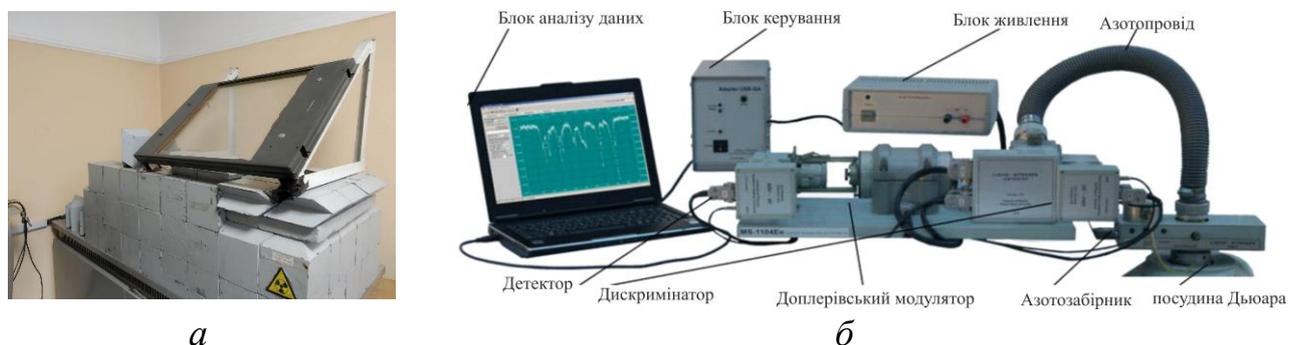
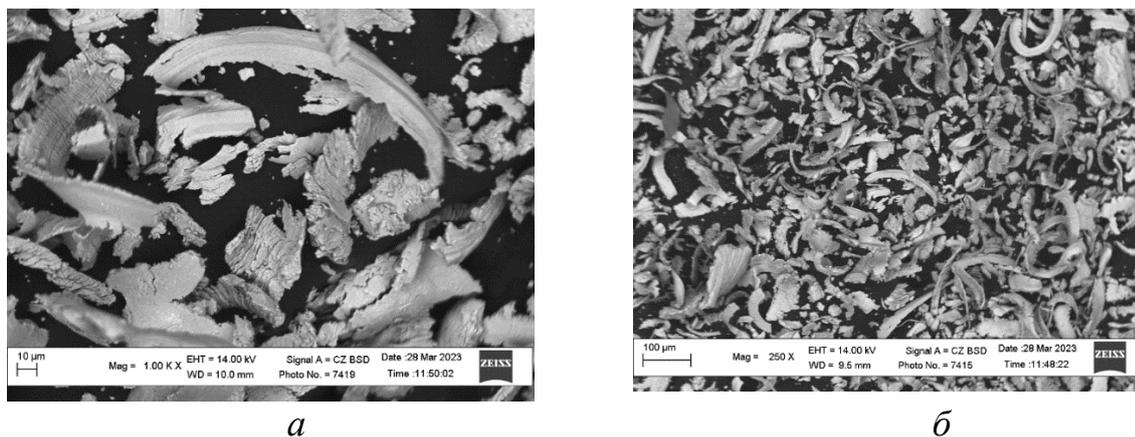


Рисунок 2.7 – Загальний вигляд (а) та схема (б) обладнання для визначення параметрів структури методом месбауерівської спектроскопії

Аналіз методом *XRD*, було проведено із використанням дифрактометрів *Shimadzu XRD-7000* та ДРОН – 3М та у фільтрованому  $CuK_{\alpha}$  випромінюванні із подальшим обробкою дифрактограм методом Рітвельда із використанням програмного комплексу *Match!* [163(р. 53227)]. Для визначення хімічного складу вихідних матеріалів також було використано метод рентгенівського флуоресцентного аналізу (аналізатор елементного складу сплавів “*EXPERT 3L*”). Дослідження проводились на базі Центру колективного користування науковим обладнанням “Лабораторія нанотехнологій для матеріалознавства, енергетики та медицини” (Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника).

Для досліджень методами *MS* та *XRD*, як вихідні матеріали було використано дисперсні частинки (рис. 2.8), отримані із поверхневих наплавлених шарів, шляхом їх механічного оброблення із використанням алмазного шліфувального інструменту.



а

б

Рисунок 2.8 – Морфологія порошкових зразків, для проведення досліджень методами *MS* та *XRD*

## 2.4 Визначення механічних, триботехнічних та експлуатаційних характеристик

### 2.4.1 Визначення макро- та мікротвердості покриттів прямими (індентування) та непрямими методами

Вимірювання макро- та мікротвердості наплавлених покриттів було проведено із використанням стандартних методик. Як обладнання для вимірювання методом індентування було використано твердомір за Роквеллом типу ТК-2М із вимірюваннями за шкалами *A* та *C* за навантажень 100 кгс та 150 кгс, відповідно. Для оцінки ступеню впливу деформаційного зміцнення на рівень твердості було здійснено деформацію поверхневих шарів із використанням твердоміру Брінеля ТШ із індентором у вигляді кульки із вольфрамового твердого сплаву, діаметром 10 мм. Для порівняльного аналізу було проведено вимірювання твердості із використанням динамічного твердоміру ТД-32 (рис. 2.9).

Для визначення мікротвердості окремих фаз та структурних складових було використано мікротвердомір ПМТ-3М. Навантаження на індентор (піраміду Віккерса), залежно від розміру структурних складових, становило 100 та 200 кгс. Значення мікротвердості розраховувалось за результатами трьох вимірювань.



Рисунок 2.9 – Загальний вигляд процесу вимірювання твердості із використанням динамічного твердоміру ТД-32

#### 2.4.2 Визначення твердості методом склерометрії

Комплексний аналіз залежності між твердістю, виміряною методом індентування та зносотривкістю, проведений у роботі [164] (рис. 2.10) показує, що лінійна кореляція між вказаними характеристиками спостерігається лише для високочистих металів із ГЦК та ОЦК структурою, вуглецевих сталей у відпаленому стані, чистих керамічних матеріалів (до певної межі). Для аустенітних високомаргацевих сталей спостерігається складна залежність між твердістю та зносотривкістю, яка описується кривою із максимумом. Це викликано деформаційним зміцненням поверхневого шару у процесі індентування. Виходячи із цього для більш об'єктивної оцінки твердості, як характеристики, що визначає зносотривкість за умов абразивного зношування її вимірювання проводилось методами склерометрії.



Рисунок 2.10 – Взаємозв'язок між твердістю та абразивною зносотривкістю для ряду конструкційних матеріалів за даними [164]

Склерометричні дослідження проводились із використанням спеціально розробленого та запатентованого лабораторного склерометра [165] (рис. 2.11), який, зокрема, дозволяє проводити дослідження із використанням піраміди Віккерса відповідно до ГОСТ 21318–75 “Измерение микротвердости царапанием алмазными наконечниками”.

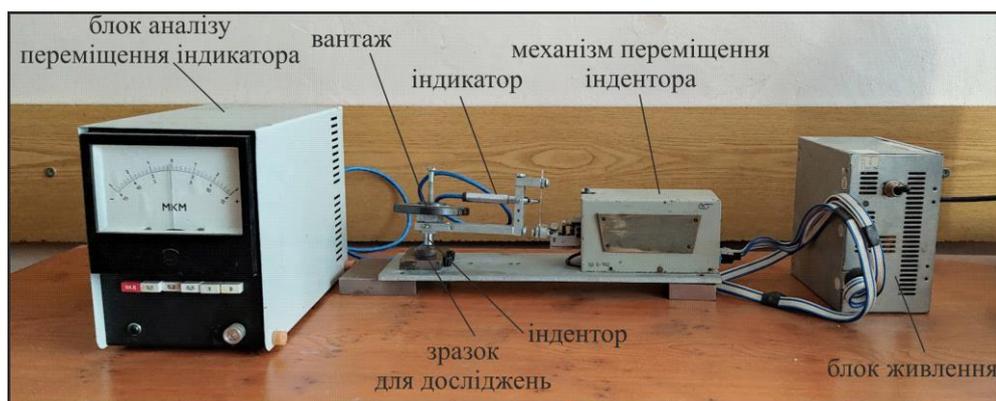


Рисунок 2.11 – Загальний вигляд лабораторного склерометра

Для нанесення подряпин (скретч-тестів) використовувалась схема розташування піраміди “ребром вперед” за навантажень  $F=1$  Н та 2 Н. Аналіз геометрії подряпин проводився із використанням оптичної та електронної

мікроскопії. Основним критерієм для оцінки склерометричної твердості ( $H_s$ ) була ширина треку  $b$  (рис. 2.12, *a*), як матеріал для порівняння було вибрано сталь 45 (без термічної обробки) (рис. 2.12, *a*), а розрахунок проводили за формулою:

$$H_s = \frac{3.782F}{b^2} \quad (2.37)$$

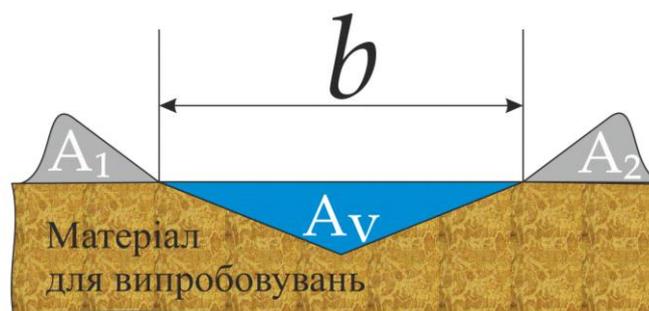
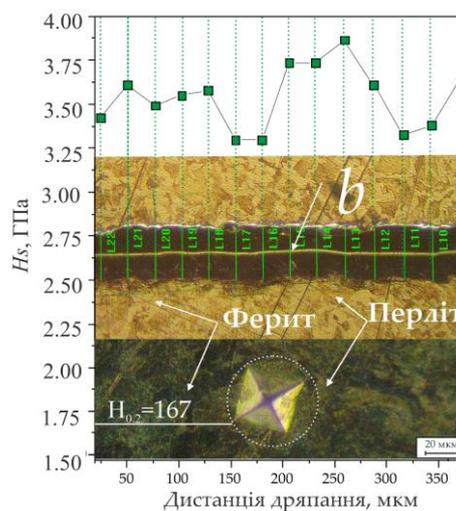
*a**б*

Рисунок 2.12 – Геометрія треку залишеного після скретч-тестів (*a*) результати склерометричних випробувань сталі 45 (*б*)

#### 2.4.3 Визначення зносотривкості за умов ударно-абразивного зношування

Ударно-абразивну зносотривкість зразків із наплавленими покриттями було визначено із використанням випробувального стенду (рис. 2.13), який складається з кулачкового механізму, що забезпечує підйом ударника оснащеного твёрдосплавним наконечником із твёрдого сплаву марки ВК6 та його вільне падіння із заданим навантаженням. Ударне навантаження у присутності абразивного прошарку наносили по зразках, які були зафіксовано у тримачі для зразків. Як абразивне середовище було використано дріб із білого чавуну (ДЧК ДСТУ3184-95), що характеризувався колотою формою частинок із середнім розміром 1 мм. Питома енергія удару становила 2.4 Дж/см<sup>2</sup>, а час випробування для кожного зразка становив 2 год.



Рисунок 2.13 – Стенд для визначення зносотривкості за умов ударно-абразивного зношування

#### 2.4.4 Визначення зносотривкості за умов тертя ковзання по металевому контртілу

З метою визначення працездатності наплавлених покриттів за умов тертя ковзання по металевому контртілу було проведено триботехнічні випробовування за схемою двох перехресних циліндрів. Наплавлення зносотривкого сплаву проводили на циліндричну поверхню ролика із сталі 45, що обертався у процесі випробовувань. Як металеве контртіло було використано циліндричний зразок із термообробленої сталі ШХ15. Триботехнічні випробовування проводили із використанням модернізованого трибометра СМЦ-2, оснащеного системою навантаження пари тертя у вигляді двох двоплечих важелів (рис. 2.14). Швидкість обертання ролика із наплавленим покриттям становила 300 об/хв, навантаження на пару тертя становила 300 Н, а тривалість кожного експерименту складала 30 хв. Із метою забезпечення умов тертя, які імітують умови роботи реальної пари тертя бурового замка із обсадною колоною, як робоче середовище використовувався глинистий буровий розчин.

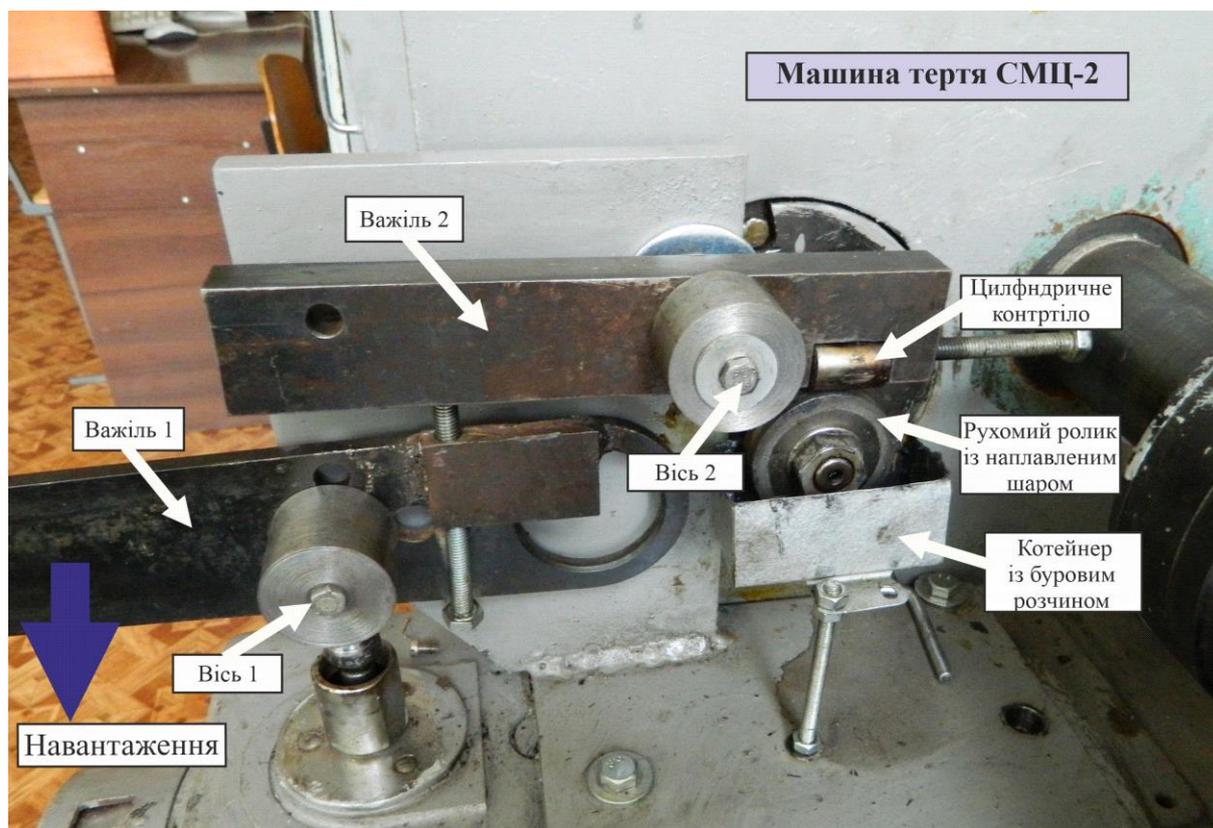


Рисунок 2.14 – Вузол для триботехнічних випробовувань за умов тертя наплавлених покриттів по металевому контртілу змонтований на машині тертя СМЦ-2

Рівень зношування дослідних зразків було виміряно шляхом їх зважування до та після триботехнічних випробувань з точністю до 1 мг. Для уніфікації рівня зношування для матеріалів з різною густиною, втрату маси було переведено на знос за об'ємом [166].

#### 2.4.5 Визначення зносотривкості за умов газоабразивного зношування

Зносотривкість розроблених покриттів за умов аероабразивної ерозії було проведено із використанням відцентрового прискорювача Клейса (ЦУК) (рис. 2.15), відповідно до ГОСТ 23.201 – 78 «Обеспечение износостойкости изделий. Метод испытания материалов и покрытий на газоабразивное изнашивание с помощью центробежного ускорителя». Як еталон для оцінки рівня зносу було використано сталь 45 у відпаленому стані (твердість  $\sim 1.7$  ГПа). Відносну зносотривкість (порівняно із еталонними зразками) визначали за формулою:

$$\varepsilon = \frac{\Delta m_{\text{ет}} \rho_{\text{експ}}}{\Delta m_{\text{експ}} \rho_{\text{ет}}}, \quad (2.38)$$

де  $\Delta m_{\text{ет}}$  та  $\Delta m_{\text{експ}}$  втрати маси, а  $\rho_{\text{ет}}$  та  $\rho_{\text{експ}}$  питомі маси еталонного та експериментального зразків. Як абразив було використано кварцевий пісок («ALFA-QUARTZ», Україна) із фракційним складом 0.2–0.4 мм, а його витрати становили ~5 кг на серію зразків. Оцінка рівня зносу проводилась шляхом зважування на лабораторних вагах ВЛА-200 (АДВ-200М) із точністю 0.1 мг.



Рисунок 2.15 – Загальний вигляд відцентрового прискорювача Клейса для випробувань за умов аероабразивної ерозії

#### 2.4.6 Визначення зносотривкості за умов зношування по вільному абразиву

Визначення зносотривкості за умов тертя по вільному абразиву проводились відповідно до стандарту ГОСТ 23.208-79 із використанням лабораторного стенду, наведеного на рис. 2.16. Оцінювання рівня зношування проводилось як за втратою маси та за об'ємом витертої лунки. Тривалість трибехнічних досліджень становила 1 год для кожного зразка із урахуванням рекомендацій наведених в роботі [167].

Для порівняльного аналізу було вибрано серійний вольфрамовий матеріал системи  $WC-Ni$ , сплав *EnDOtec DO\*611* та високохромистий сплав *EnDOtec DO\*332* (*Castolin Eutectic, USA*), а також експериментальні сплави систем легування  $Fe-Ti-Mn-B-C$ ,  $Fe-Cr-Mn-C$ ,  $Fe-Ti-Nb-V-Mo-Mn-C$  та  $Fe-Mo-Mn-B-C$ .

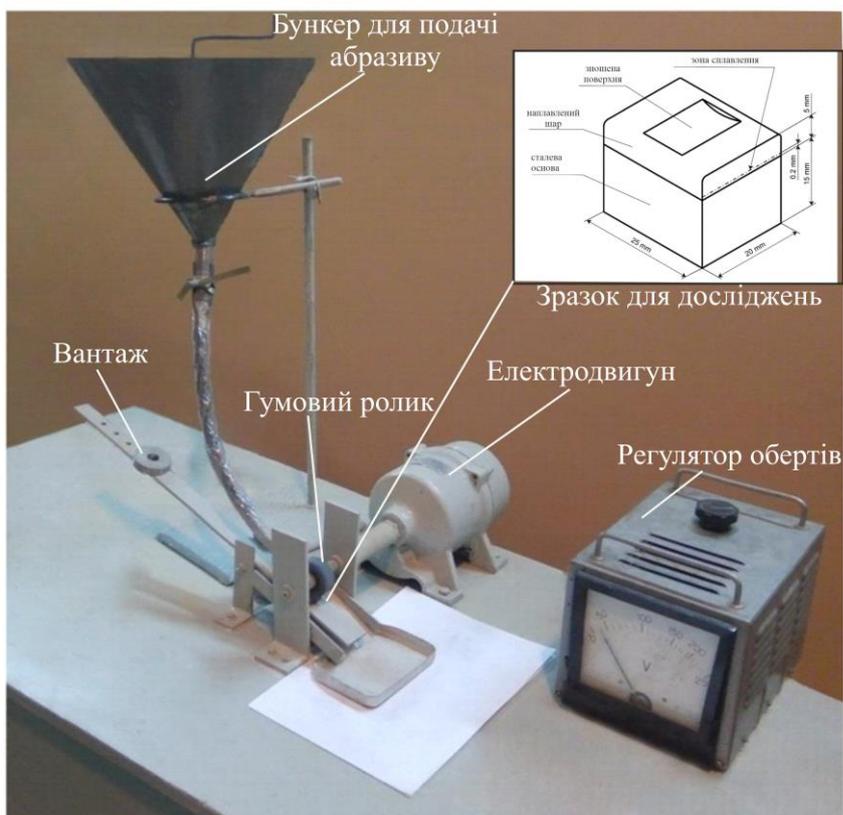


Рисунок 2.16 – Загальний вигляд установки для випробувань за умов тертя по вільному абразиву

## 2.5. Висновки до розділу 2

1. Для проведення теоретичних досліджень із аналізу кристалічної структури, механічних та термодинамічних властивостей ключових фаз було вибрано розрахунки в рамках *DFT* із використанням суперкомп'ютера *HPC Apocrita* та застосуванням ліцензованих програмних кодів *VASP*, *CASTEP* та *Quantum Espresso*, а також програмні засобів (*ATAT*) для моделювання неупорядкованих твердих розчинів методами *SIM* та *SQS*.

2. Теоретичне визначення рівноважного фазового складу сплавів для наплавлення для пошуку їх оптимального компонентного складу проводилось в рамках методу *CALPHAD* із використанням програмного пакету *Thermo-Calc 2022* та розробленої бази даних термодинамічних функцій для систем були *Fe-Mn-Ti-Nb-Mo-V-C-Si* та *Fe-Mn-Mo-B-C*.

3. Матеріали для наплавлення виготовляли у вигляді однозамкових порошкових стрічок заповнених сумішами порошків *NbC*, *TiC*, *VC*, *Mo<sub>2</sub>C*, *B<sub>4</sub>C*, *Mo*, *CaF<sub>2</sub>*, *Mn*, рутилу та феросилікомарганцю, а наплавлення із їх використанням проводилось на сталь 45 на постійному струмі зворотної полярності.

4. Для експериментального дослідження структури та фазового складу наплавлених шарів було використано комбінацію електронної та оптичної мікроскопії, рентгенівського фазового та флуоресцентного аналізу, месбауерівської спектроскопії та мікрорентгеноспектрального аналізу.

5. Для оцінки механічних властивостей було вибрано методи вимірювання макро- та мікротвердості методами індентування методами індентування, динамічної твердометрії а також склерометричних досліджень (скретч-тестів), а експлуатаційні характеристики оцінювали за результатами триботехнічних випробувань за умов тертя по вільному абразиву, ударно-абразивного зношування, аероабразивної ерозії та тертя по металевому контртілу.

## РОЗДІЛ 3

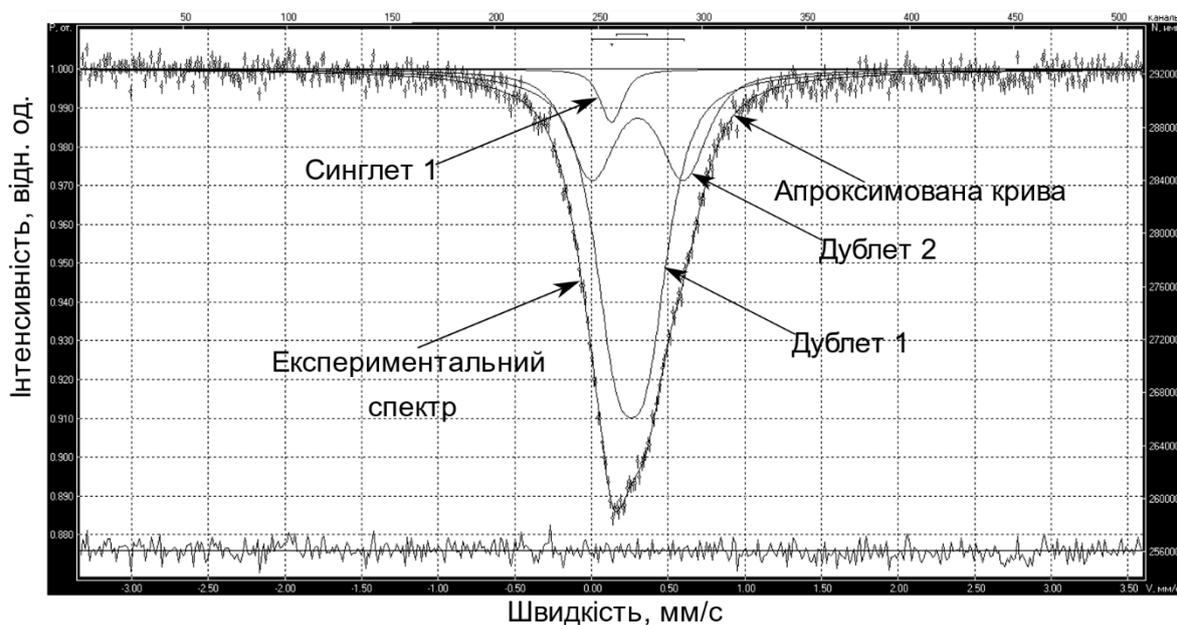
### ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ФАЗ У СИСТЕМІ «ВИСОКОМАРГАНЦЕВА СТАЛЬ – ТУГОПЛАВКІ СПОЛУКИ» НА ОСНОВІ ПЕРШОПРИНЦИПНИХ РОЗРАХУНКІВ

#### 3.1 Структура і властивості марганцевого аустеніту

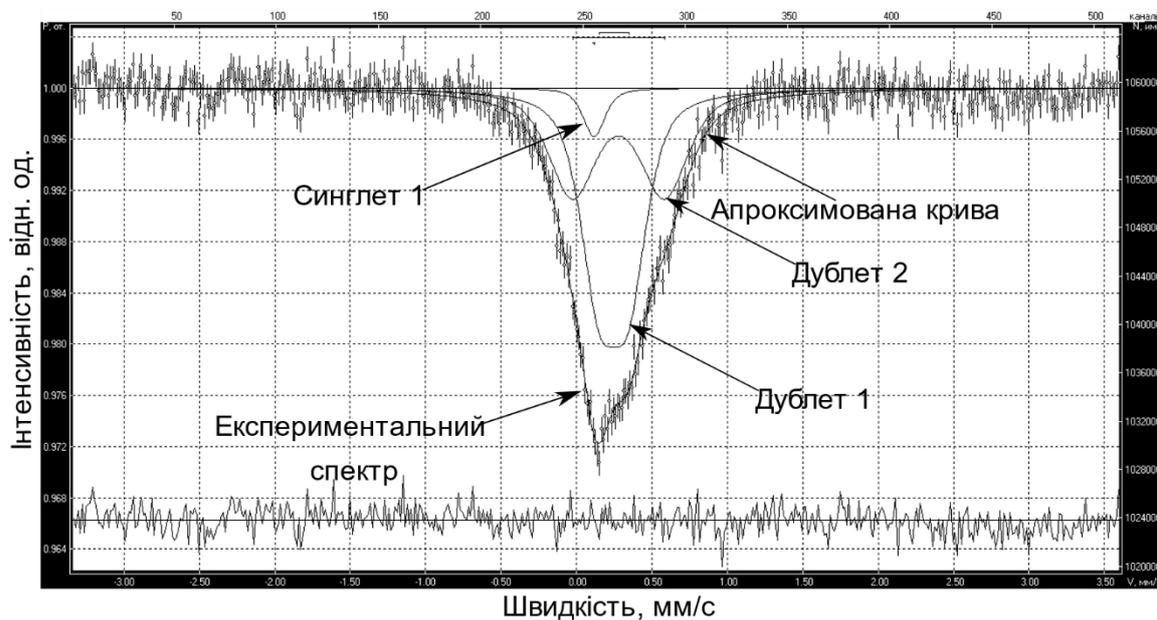
Із метою побудови достовірної моделі кристалічної структури марганцевого аустеніту, який є основною фазою у покриттях, було проведено експериментальні дослідження методом рентгенівського фазового аналізу та мессбауерівської спектроскопії. Для цього, шляхом електродугового сплавлення феромарганцю та низьковуглецевої сталі було виготовлено дослідні зразки, склад яких за результатами рентенофлуоресцентного аналізу відповідав наступному складу, мас. % :  $Mn \sim 19$ ,  $C \sim 1.5$ , решта  $Fe$ .

Результати досліджень дослідних зразків високомарганцевих сталей литому та деформованому стані методом мессбауерівської спектроскопії (рис. 3.1) показали, що експериментальний спектр марганцевого аустеніту в обох випадках формується комбінацією дублетних та синглетних компонент. При цьому прояву ядерного ефекту Зеемана не спостерігаються, що свідчить про відсутність ядер  $^{57}Fe$  у магнітовпорядкованому стані, характерному для феромагнетиків. Таким чином, можна стверджувати, що фази на основі  $\alpha-Fe$  та  $Fe$  із гексагональною ґраткою відсутні і всі атоми  $Fe$  знаходяться в атиферомагнітному стані як у литому (рис. 3.1, *a*) так і в наклепаному стані (рис. 3.1, *б*). Відповідно до цього основним механізмом наклепу є деформаційне двійникування (*TWIP*), яке не супроводжується фазовими перетвореннями. Застосовуючи програмне забезпечення *UNIVEM-MS* за умови задання лоренцівської форми резонансних ліній експериментальний спектр було представлено як суперпозицію двох дублетних та однієї синглетної компонент, які відповідають резонансному поглинанню ядрами  $^{57}Fe$ , що знаходяться в кристалічно-неквівалентних позиціях ґратки. Розрахункові значення

характеристичних параметрів компонент спектру (ізомерний зсув, квадрупольне розщеплення) добре узгоджуються з даними, отриманими авторами [168] при аналізі спектрів  $Fe-C$  аустеніту (Табл. 3.1).



*a*



*б*

Рисунок 3.1 – Аналіз мессбауєрівських спектрів дослідної високомарганцевої сталі у литому (*a*) та деформованому стані (*б*)

Таблиця 3.1 – Результати обробки експериментальних спектрів дослідної високомаргацевої сталі:  $Q_s$  – квадрупольне розщеплення, мм/с;  $G$  – ширина лінії, мм/с;  $p$  – відносна частка атомів  $Fe$ , %

Фаза	Дублет 1			Дублет 2			Синглет 1	
	$Q_s$	$G$	$p$	$Q_s$	$G$	$p$	$G$	$p$
$\gamma\text{-Fe}(\text{Mn},\text{C})$ (литий стан)	0.599	0.363	31.12	0.199	0.356	65.11	0.174	3.77
$\gamma\text{-Fe}(\text{Mn},\text{C})$ (деформований стан)	0.610	0.374	40.47	0.198	0.291	55,22	0.118	4.32
$\gamma\text{-Fe}_{10}\text{C}$ [168]	0,65	0,30	57,0	0,10	0,24	34,0	0,23	9,0

Застосування мессбауерівської спектроскопії дало можливість розрахувати відносну частку атомів  $Fe$  з різним типом ближнього оточення, який впливатиме на величину градієнта електричного поля на ядрі та визначатиме квадрупольне розщеплення певної компоненти. Співставляючи отримані результати із аустенітною структурою у вигляді надгратки (рис. 3.2) можна стверджувати, що формування спостережуваної компоновки спектру є наслідком наявності вуглецю та легуючих атомів у ближніх координаційних сферах  $^{57}Fe$ , причому дублет 1 відповідає кристалографічній позиції  $^{57}Fe$  номер I, дублет 2 – позиціям номер II та IV, синглет 1 – позиції номер III. Враховуючи значення відносної частки  $p$  атомів  $Fe$  в конкретному оточенні (табл. 3.1) найбільш ймовірно є локалізація легуючих елементів та  $Mn$ , в аустенітній надгратці в позиціях номер III та IV, відповідно (рис. 3.2). У модельній надгратці можна виділити наступні групи симетрично розташованих атомів: на ребрах (I) та гранях (II), а також у вершинах куба (III) та октаедра (IV) навколо центральної октаедричної пори. Таким чином, склад аустеніту відповідав формулі  $A^I_6B^{II}_{12}D^{III}_8F^{IV}_6 - C$ , де  $A, B, D, F$  – легуючі елементи, які утворюють із залізом розчини заміщення у положеннях I, II, III, IV. При подальших розрахунках модельної кристалічної структури атоми  $Mn$  розміщувалися у кристалографічному положенні III. Таке розташування атомів забезпечувало

наявність усіх необхідних пар сусідніх атомів:  $C-Mn$ ,  $C-Fe$  та  $Mn-Fe$ . Початковий параметр надгратки встановлювався рівним  $2 \times a$ , де  $a$  – параметр гратки аустеніту.

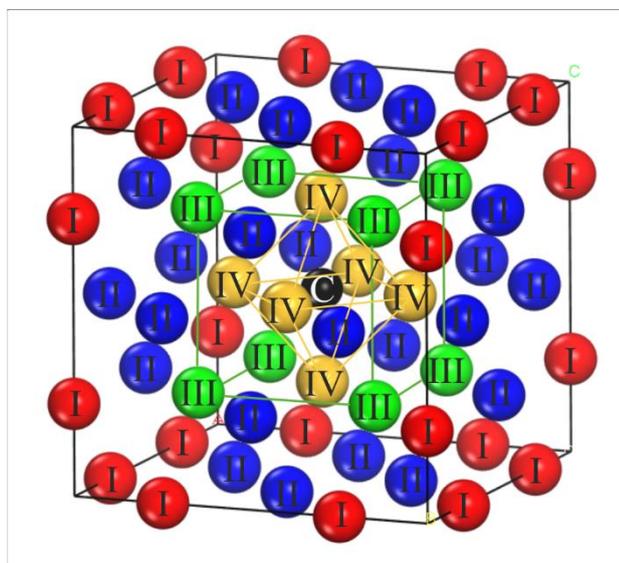


Рисунок 3.2 – Модельна структура легованого аустеніту

Порівняння отриманого мессбауєрівського спектру (рис. 3.1) із даними роботи [169] дає підстави вважати отриману аустенітну фазу, як таку що характеризується антиферомагнітним упорядкуванням із температурою Нееля ( $T_N$ ), яка зростає за підвищення вмісту  $Mn$  в аустеніті у діапазоні 200–500 К. Особливості антиферомагнітної структури  $\gamma-Fe$ , визначені експериментально методом магнітної нейтронографії для виділень  $\gamma-Fe$  у мідній матриці, поряд із отриманими експериментальними даними дали можливість представити її у вигляді магнітної шаруватої антипаралельної спінової структури (рис. 3.3).

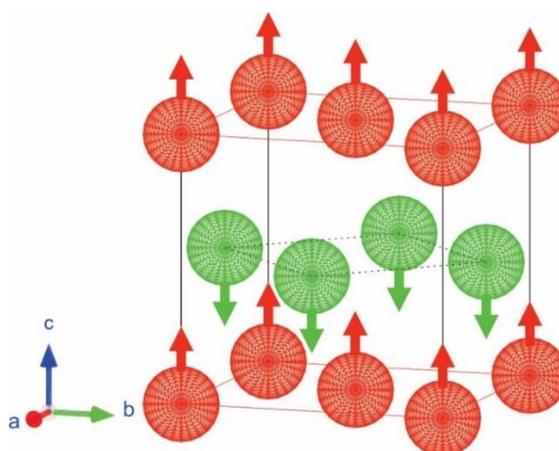


Рисунок 3.3 – Модель спінової структура антиферомагнітного  $\gamma-Fe$

Результати рентгенівського фазового аналізу дослідних сплавів (рис. 3.4) показали, що їх основою фазою є  $\gamma$ -Fe із гранецентрованою ґраткою (просторова група  $Fm\bar{3}m$ ) та параметром  $a = 3.576 \text{ \AA}$ , який є близьким до параметру ґратки аустеніту литої сталі Гадфільда [170] та у зварних з'єднаннях  $3.60 - 3.62 \text{ \AA}$  [171].

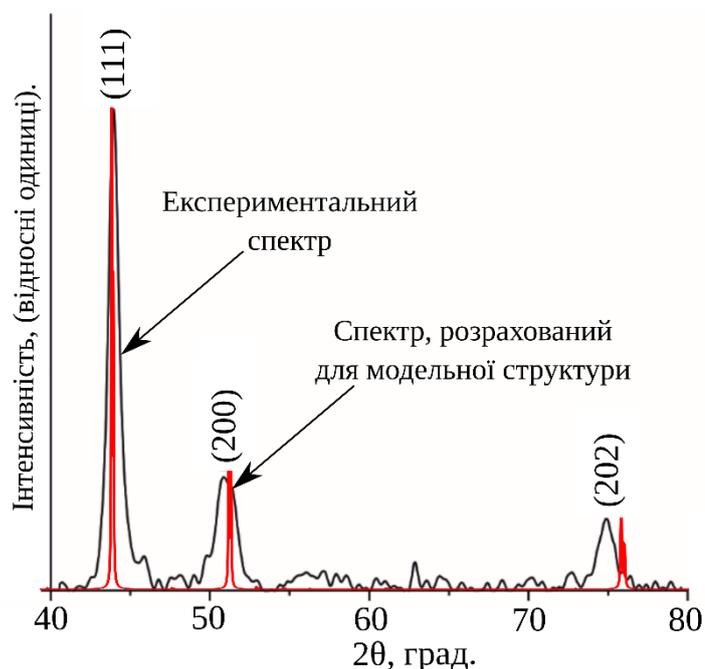


Рисунок 3.4 – Розрахована та експериментальна дифрактограми марганцевого аустеніту

Для порівняльного *ab initio* аналізу відповідно до запропонованої моделі було вибрано аустенітні фази наступного формульного складу  $Fe_{32}$ ,  $CFe_{32}$ ,  $CFe_{24}Mn_8$  та  $Fe_{24}Mn_8$ . Оптимізацію геометрії структур здійснювали із використанням коду *VASP* 6.1 за наступних параметрів: енергія відсікання  $E_{cut} = 400 \text{ eV}$ ; критерій збіжності за результатами послідовних ітерацій  $\Delta E < 10^{-5} \text{ eV}$ ; конфігурація валентних електронів для розрахунку властивостей була встановлена: *C* -  $s2p2$ , *Fe* -  $d7s1$ , *Mn* -  $3p4s3d$ . Для інтегрування в межах першої зони Бріллюена її розбивали на сітку *k*-точок  $4 \times 4 \times 4$ , отриману шляхом автоматичної генерування за схемою Монхорста-Пека [126] з інтервалом  $0.04 \text{ \AA}$ .

Розрахунок енергій формування аустеніту різного формульного складу у немагнітному та антиферомагнітному стані проводився за рівнянням (2.25), де енергії компонентів фаз у стабільному стані було визначено для феромагнітного

$\alpha$ -Fe із ОЦК ґраткою параметром 2.831 Å (рис. 3.5, а), вуглецю із гексагональною ґраткою графіту (просторова група  $P6_3/mmc$ ) (рис. 3.5, б) та параметрами  $a = 2.468$  Å і  $c = 8.034$ , а також Mn із складною кубічною ОЦК ґраткою (рис. 3.5, в) (просторова група  $I43m$ , параметр 8.537 Å).

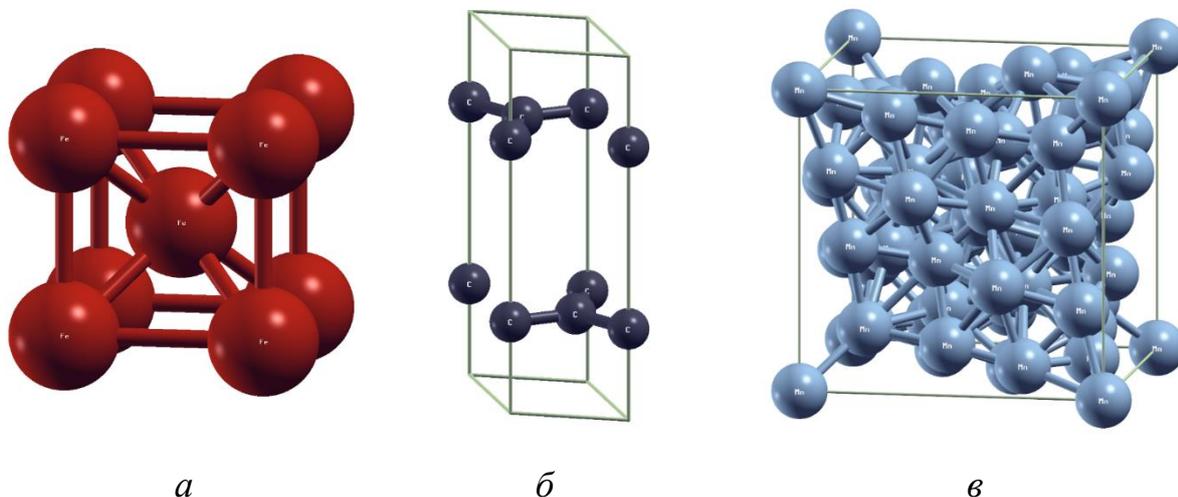


Рисунок 3.5 – Оптимізовані структури компонентів аустенітних фаз для розрахунку енергій формування: а –  $\alpha$ -Fe; б – C; в – Mn

Результати розрахунку енергій формування (рис. 3.6) аустенітних фаз в антиферомагнітному та немагнітному станах показує, що в усіх розглянутих випадках аустенітні фази є нестабільними за температури 0 K, оскільки енергії формування мають позитивні значення. Проте, в обох станах спостерігається значна стабілізація аустеніту при наявності розчиненого Mn, як у комбінації із C так і у подвійних сплавах Fe–Mn, яка спостерігається на рівноважних діаграмах стану, відповідних систем. Однак, розраховані значення енергій формування для аустенітних однакового складу фаз в *afm* стані є суттєво нижчими ніж для *nm* стану (енергія формування фази  $CFe_{24}Mn_8$  є найнижчою серед досліджених та становить усього  $\sim 51$  Дж/моль).

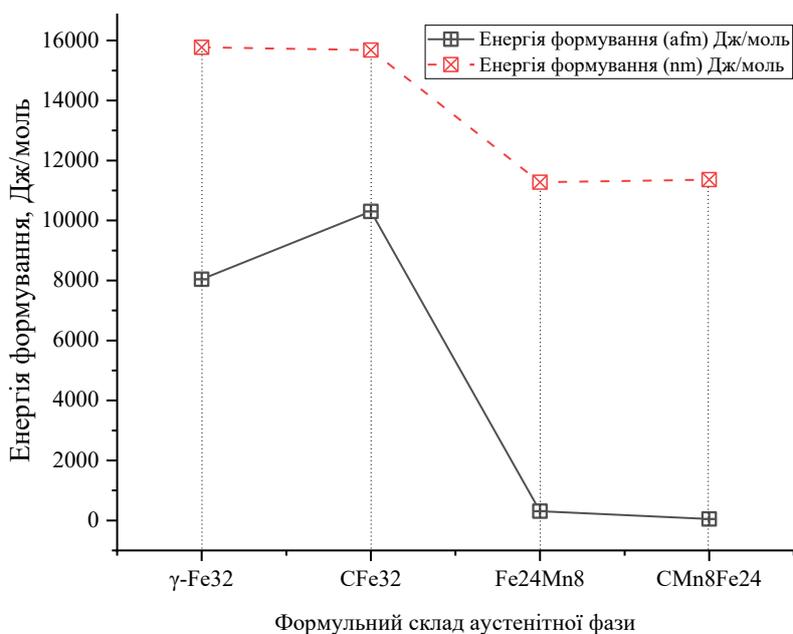


Рисунок 3.6 – Оптимізовані структури компонентів аустенітних фаз:  
 $a$  –  $\alpha\text{-Fe}$ ;  $b$  –  $C$ ;  $v$  –  $Mn$

Температурні залежності вільної енергії (рис. 3.7) аустеніту формульного складу  $C\text{Fe}_{32}$  та  $C\text{Fe}_{24}\text{Mn}_8$  розраховані за методикою CALPHAD із використанням програми Thermo-Calc 2022 та бази даних термодинамічних функцій наведеної у роботі [33] теж показують аналогічні тенденції до вищої стабільності марганцевого аустеніту.

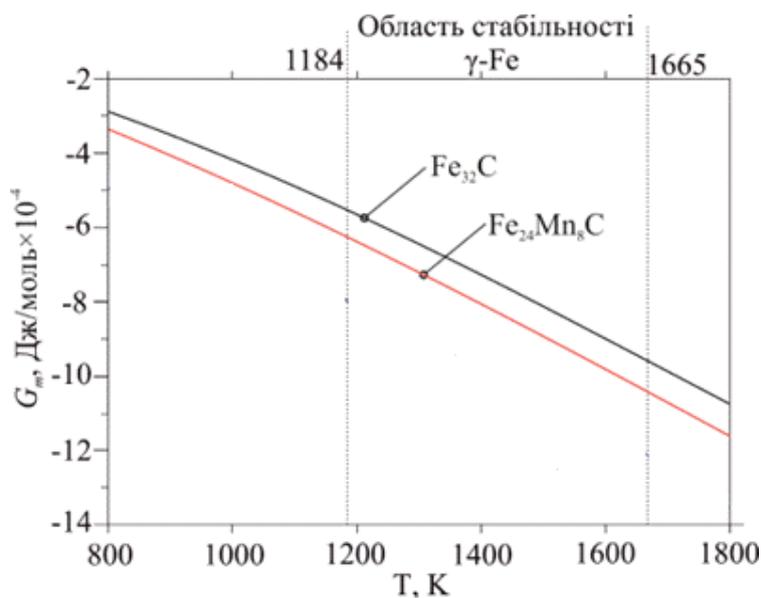


Рисунок 3.7 – Результати термодинамічних розрахунків температурної залежності аустенітних фаз  $C\text{Fe}_{32}$  та  $C\text{Fe}_{24}\text{Mn}_8$

Результати оптимізації геометрії (рис. 3.8) показують, що для  $\gamma$ -Fe в антиферомагнітному стані проявляється спотворення ГЦК ґратки, результатом якого є поява тетрагональності ( $c/a = 1.077$ ), що знаходиться у відповідності із експериментальними даними, отриманими за результатами оброблення дифрактограм знятих для виділень  $\gamma$ -Fe із мідної матриці за температури 80 K у роботі [172]. Наявність вуглецю дещо знижує ступінь тетрагональності до 1.052, а наявність Mn до 1.008. Одночасна присутність у кристалічній ґратці  $\gamma$ -Fe розчинених Mn та C призводить до зникнення тетрагональності та стабілізації структури із ГЦК ґраткою із параметром елементарної кристалічної комірки рівним 3.552 Å. Отримане значення добре узгоджується із літературними даними для параметру  $\gamma$ -Fe 3.575 Å [172], 3.573 Å [173], 3.554 [174], а також для марганцевого аустеніту розрахованого за емпіричним рівнянням наведеним у роботі [175] (3.615 Å). Розрахований параметр ґратки фази  $CFe_{24}Mn_8$  у парамагнітному стані за аналогічних умов є суттєво меншим ніж для антиферомагнітного стану та становить 3.48 Å. Для парамагнітних структур  $Fe_{32}$ ,  $CFe_{32}$  та  $CFe_{24}Mn_8$  параметри ґраток мають аналогічну тенденцію до зменшення та становлять 3.442 Å, 3.470 Å та 3.411 Å.

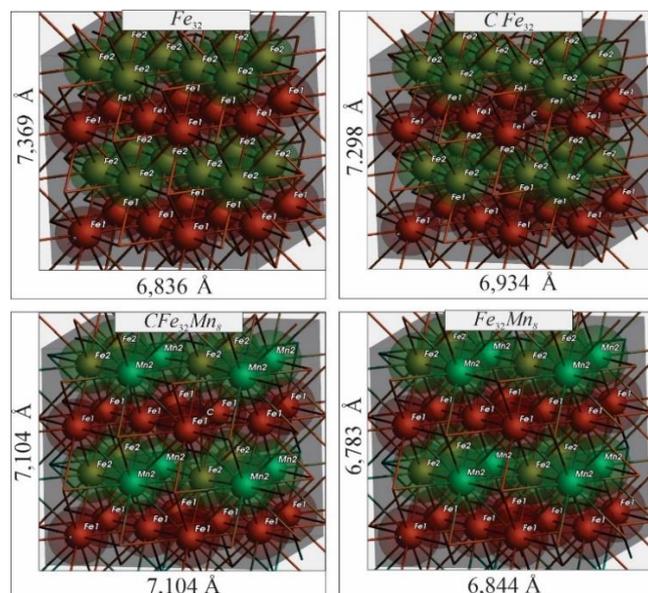


Рисунок 3.8 – Оптимізовані геометрії структур аустеніту в антиферомагнітному стані різного формульного складу (поз. 1 (позначено червоним) відповідає спіну «вгору», поз. 2 (позначено зеленим) - «вниз»)

Зміна параметрів ґраток при переході від парамагнітної (*nm*) до запропонованої антиферомагнітної конфігурації (*afm*) супроводжується суттєвою зміною механічних властивостей, зокрема модулів Юнга розрахованих за схемами Фойгта (*V*), Ройса (*R*) та усередненої схеми Хілла (*VRH*) (рис. 3.9). Модулі Юнга для усіх немагнітних аустенітних структур значно перевищують аналогічні для антиферомагнітного стану на ~50 %, проте останні знаходяться у більш точній відповідності із наявними експериментальними даними. При цьому, з урахуванням екстраполяції даних від 0 К, до температур за яких отримано дослідні дані вони є найбільш близькими до даних, отриманих із використанням апроксимації Ройса (*R*), відповідно до яких наявність розчинених *C* або *Mn* в  $\gamma$ -*Fe* призводить до незначного підвищення модуля Юнга, тоді як за їх одночасного розчинення його ріст є більш значним ( від ~250 до ~300 ГПа).

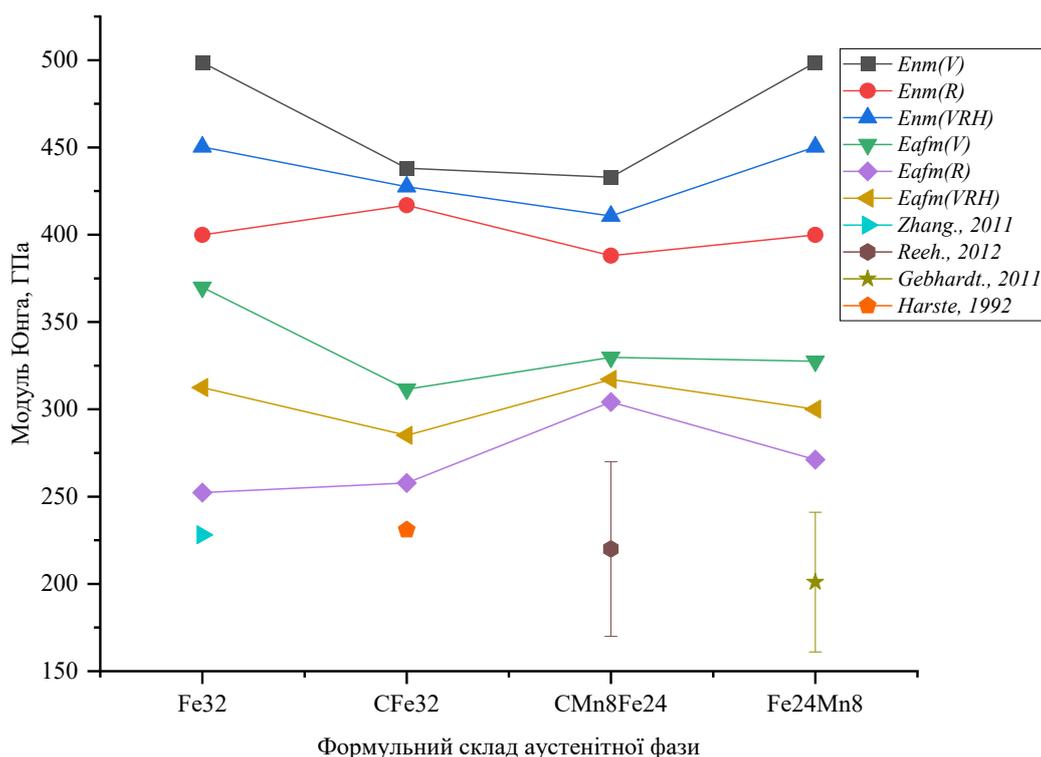


Рисунок 3.9 – Порівняльна характеристика розрахованих та експериментальних значень модуля Юнга ( $\gamma$ -*Fe* [176],  $FeC_{0.2-0.55}$  [177],  $FeMn_{30-35}C_{2.5-3.0}$  [178] та для сплавів системи *Fe-Mn* із співвідношенням  $Fe/Mn=4$  (2.33) [179])

Додатковою характеристикою, що визначає стабільність кристалічної структури є механічна стабільність, яка, залежно від типу кристалічної ґратки визначається критеріями запропонованими у роботі [137], які виражаються рівняннями (2.15) та (2.16). Дані критерії із урахуванням значень розрахованих пружних констант виконуються для усіх аустенітних структур як в *afm* та *nm* станах (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Розраховані значення пружних констант для антиферомагнітного  $\gamma$ -Fe та аустеніту різного формульного складу

Фаза	Пружні константи, ГПа					
	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$
$\gamma$ -Fe <sub>32</sub> ( <i>afm</i> )	333.7	104.1	256.7	333.7	170.4	170.4
CFe <sub>32</sub> ( <i>afm</i> )	266.7	97.2	150.1	266.7	155.1	155.1
CFe <sub>24</sub> Mn <sub>8</sub> ( <i>afm</i> )	349.2	179.1	179.1	349.2	160.2	160.2
Fe <sub>24</sub> Mn <sub>8</sub> ( <i>afm</i> )	249.9	112.4	112.1	249.9	190.4	190.4
$\gamma$ -Fe <sub>32</sub> ( <i>nm</i> )	448.0	210.5	210.5	448.0	254.9	254.9
CFe <sub>32</sub> ( <i>nm</i> )	453.8	200.4	200.4	453.8	209.0	209.0
CFe <sub>24</sub> Mn <sub>8</sub> ( <i>nm</i> )	425.5	216.9	216.9	425.5	219.5	219.5
Fe <sub>24</sub> Mn <sub>8</sub> ( <i>nm</i> )	456.5	269.5	269.5	456.5	270.2	270.2

Взаємозв'язок між модулем Юнга та модулями  $B$ ,  $G$ , а також коефіцієнтом Пуассона, дає підстави для об'єктивної оцінки вказаних характеристик відповідно до запропонованої методики для більш стабільних аустенітних *afm* фаз. Результати їх розрахунку (рис. 3.10, *a*) показують, що при збільшенні кількості легуючих елементів у послідовності  $\gamma$ -Fe<sub>32</sub> → CFe<sub>32</sub> → Fe<sub>24</sub>Mn<sub>8</sub> → CFe<sub>24</sub>Mn<sub>8</sub> спостерігається практично лінійне зростання модуля  $G$  від ~98 до ~118 ГПа. Залежність модуля  $B$  за умов ускладнення складу аустеніту має більш складний характер : наявність  $C$  або  $Mn$  у зазначених концентраціях призводить до зниження значення модуля  $B$  порівняно із чистим  $\gamma$ -Fe на

практично однакові величини ( $\sim 20$  ГПа), однак за їх одночасної наявності у марганцевому аустеніті значення суттєво (на  $\sim 45$  ГПа) зростає.

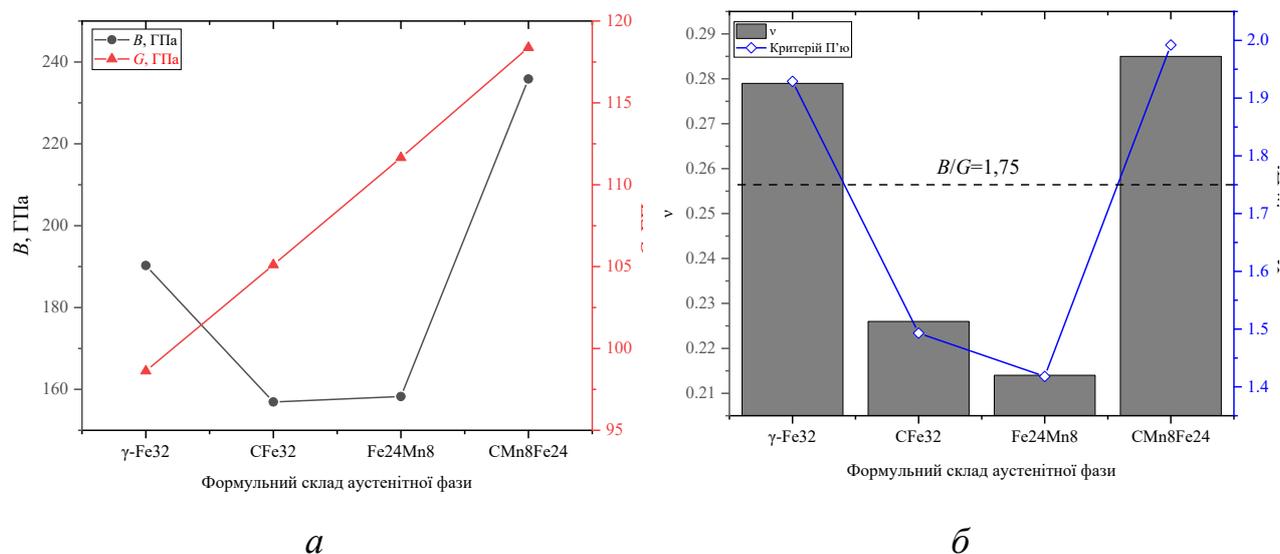


Рисунок 3.10 – Порівняльна характеристика розрахованих значень модулів  $B$  та  $G$  (а) та значень критерію пластичності і коефіцієнту Пуассона (б) для антиферромагнітних аустенітних фаз різного формульного складу

Розрахунок пластичності за критерієм П'ю ( $B/G$ ) [27] та коефіцієнту Пуассона (рис. 3.10, б) показує, що дані величини знаходяться у тісному кореляційному зв'язку. Фази  $\gamma$ -Fe<sub>32</sub> та CFe<sub>24</sub>Mn<sub>8</sub> відносяться до пластичних фаз ( $B/G > 1.75$ ) у той час як фази CFe<sub>32</sub> та Fe<sub>24</sub>Mn<sub>8</sub> можна класифікувати як відносно крихкі ( $B/G < 1.75$ ). Узагальнюючи дані розрахованих пружних та енергетичних характеристик видно, що марганцевий аустеніт складу CFe<sub>24</sub>Mn<sub>8</sub> є відносно стабільною фазою із найвищими серед розглянутих модулів пружності.

### 3.2 Порівняльний аналіз електронної будови аустеніту різного формульного складу

Розрахована повна густина електронних станів ( $TDOS$ ) аустенітних структур різного складу (рис. 3.11) вказує на схожість їх електронної будови, а відсутність енергетичних щілин поблизу рівня Фермі (нульова точка енергії) є ознакою домінуючого металевого типу зв'язку. За даними [25] кількість електронів на рівні Фермі визначає рівень електрохімічної стабільності

структури, так за її збільшення рівень стабільності знижується. Із результатів розрахунку видно, що розчинення  $Mn$  в аустеніті сприяє підвищенню електрохімічної стабільності як у поєднанні із розчиненим вуглецем так і у двокомпонентному сплаві. Варто зазначити, що рівень електрохімічної стабільності аустенітних структур, визначений за рівнем  $TDOS$  електронів на рівні Фермі корелює як із значеннями енергії формування аустенітних фаз різного формульного складу ( $E_{Фермі}$ ) так і зі значеннями мольної енергії Гіббса ( $G_m$ ), розрахованої за методикою  $CALPHAD$  (рис. 3.7).

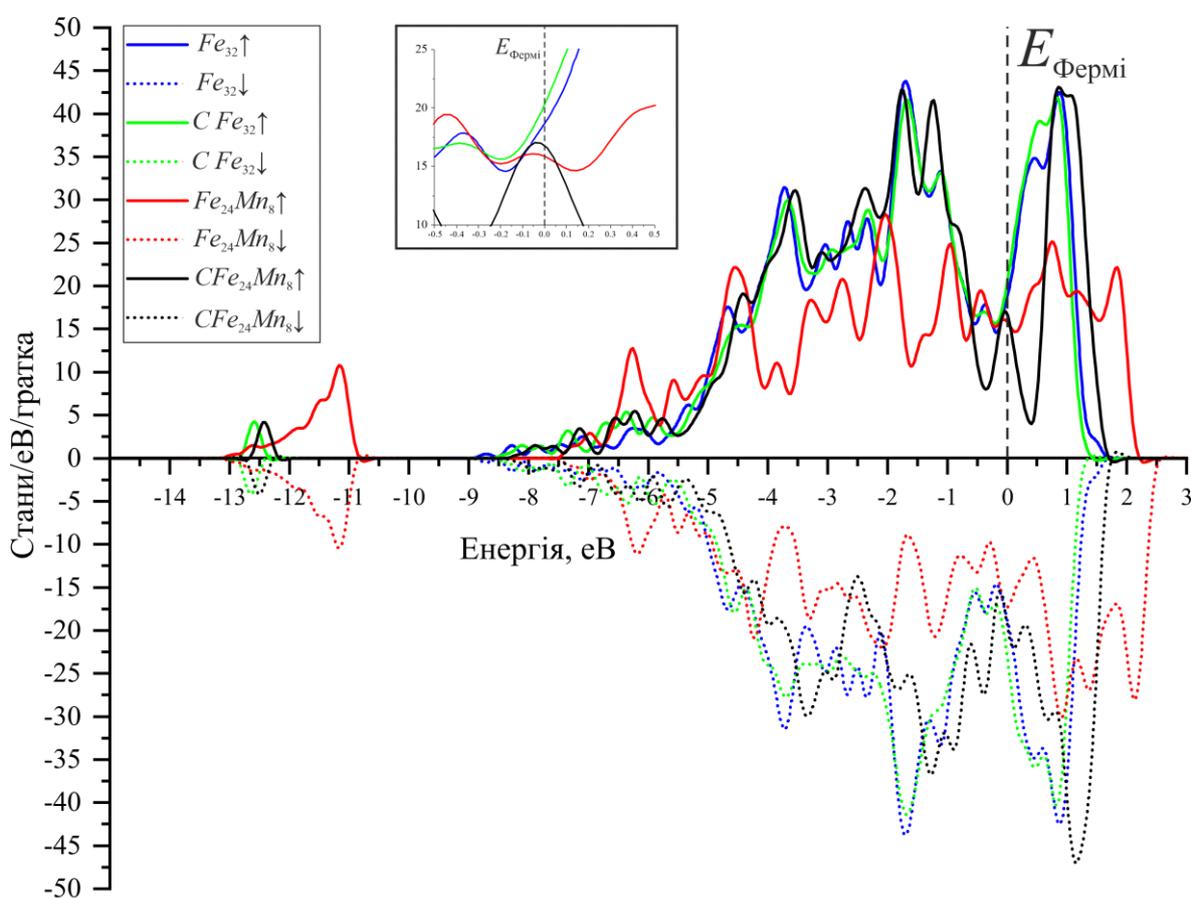


Рисунок 3.11 – Повна густина електронних станів аустенітних фаз різного складу

Аналіз карт густини розподілу електронів (рис. 3.12) для модельних структур у площині (101) показує, що у структурі  $Fe_{24}Mn_8C$  формуються міжатомні зв'язки  $Fe-C$  із високою концентрацією електронів, характерні для ковалентного зв'язку. Області із низькою густиною електронів знаходяться в

областях що відповідають міжатомним зв'язкам у парах метал–метал, який є більш виразним для аустенітних фаз, у яких не міститься вуглецю. Разом з цим, локалізація валентних електронів в областях металевого зв'язку в однойменних парах  $Fe-Fe$  є більш значною ніж для пар  $Fe-Mn$  та  $Mn-Mn$ . Таким чином, поєднання вкладу міцного ковалентного зв'язку у парах  $Fe(Mn)-C$  та порівняно слабкого металевого зв'язку у парах  $Fe-Mn$  призводить до поєднання порівняно високих модулів пружності та, водночас, відповідності критерію пластичності.

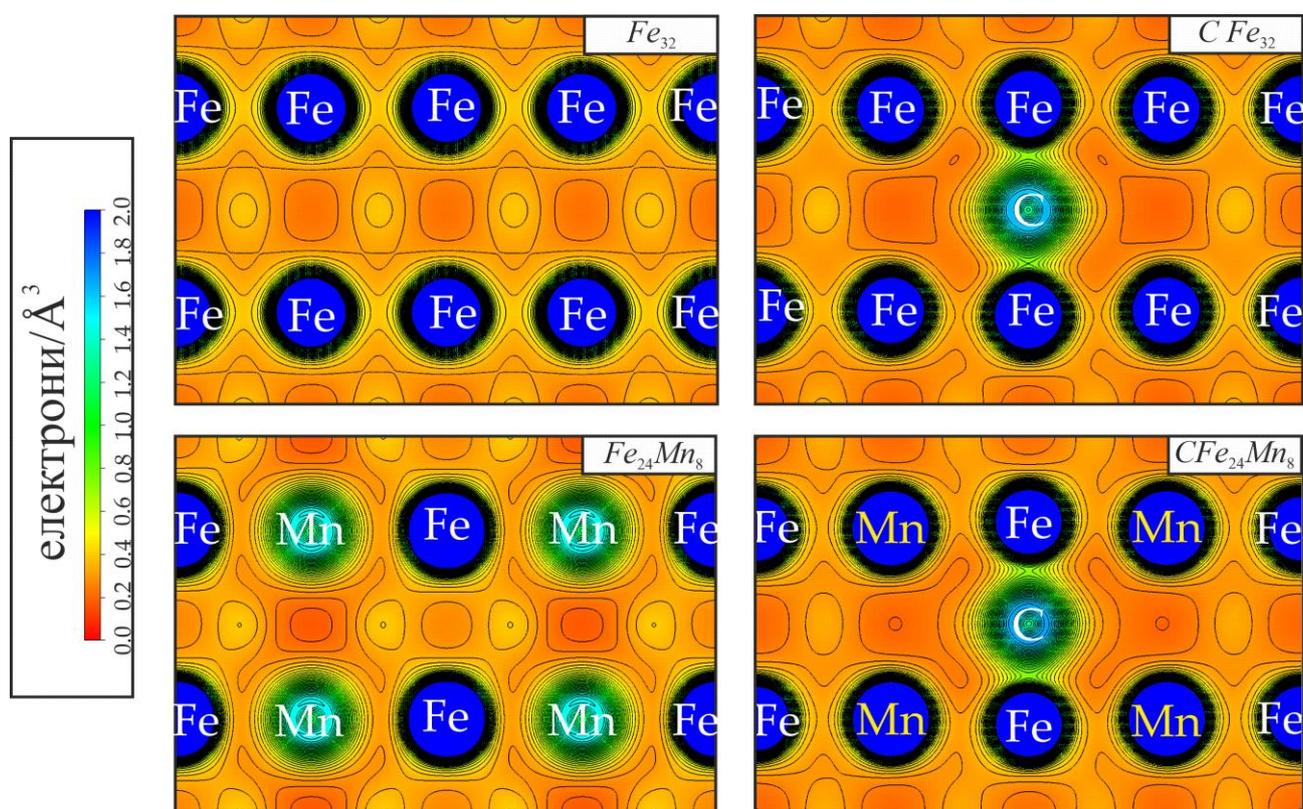


Рисунок 3.12 – Поля розподілу густини валентних електронів в атомних площинах (101) для аустенітних фаз різного складу

Узагальнення результатів даних експериментальних досліджень та результатів моделювання показує, що розчинення  $Mn$  призводить до підвищення стабільності аустенітної фази. Це є передумовою для запобігання процесу виділення цементитної фази із аустеніту, що негативно впливає на його здатність до наклепу.

Слід зазначити, що основними обмеженнями у використанні отриманих

даних по відношенню до реальних систем є необхідність їх екстраполяції на співвідношення компонентів, які не можуть бути встановлені для надграток через значне збільшення трудоємності розрахунків. Крім того, через наявність у реальних структурах дефектів, таких як вакансії, дислокації, границі зерен і т. п., розраховані значення твердості в основному можуть бути використані для порівняльного аналізу.

### 3.3 Структура і властивості багатоконпонентних карбідів за результатами розрахунків методом VCA

Для врахування усіх можливих комбінацій металевих компонентів у підгратці карбідів типу  $MC$  в межах системи  $Ti-Nb-Mo-V-C$  із еквімолярним атомним вмістом було створено моделі та проведено оптимізацію геометрії для 15 структур, із яких чотири монокарбіди, шість подвійних, чотири потрійних та один чотириконтонентний. Розраховані параметри ґраток структур із оптимізованою геометрією наведено у таблиці 3.3. Їх порівняння із експериментальними даними [180–183] показує, що відхилення параметрів знаходиться в межах 0.3 – 1.1 %, які є значно нижчими ніж допустима похибка при розрахунках методом  $DFT$  (10 %) та свідчить про те, що точність релаксації структури є достатньою для розрахунку пружних констант методом “напруження–деформація”. Як видно із результатів розрахунків відхилення ( $\Delta$ ) розрахованих параметрів ґраток для складних карбідів від правила Вегарда має місце у сторону як позитивних так і негативних значень. Найбільш високі значення  $\Delta$  спостерігаються для карбідів  $(Nb,Ti,Mo)C$ ,  $(Nb,Ti)C$  та  $(Ti,Mo)C$ , які характеризуються наявністю у їх складі  $Ti$ . Найменші відхилення від правила Вегарда характерні для  $(Nb,Mo)C$ ,  $(Ti,V)C$ ,  $(V,Mo)C$  та  $(Ti,V,Mo)C$ . Враховуючи, що відповідність правилу Вегарда є однією із непрямих ознак стабільності твердих розчинів, то значення розрахованих параметрів ґраток вказують на те, що найбільшу стабільність будуть показувати карбідні фази на основі  $(Nb,Mo)C$  із концентраціями  $Ti$  та  $V$  нижчими за еквімолярні значення.

Таблиця 3.3 – Параметри ґраток карбідних фаз розрахованих методом VCA та їх експериментальні значення за літературними даними

Фаза	Параметр ґратки, Å (Δ)	Фаза	Параметр ґратки, Å (Δ)	Фаза	Параметр ґратки, Å (Δ)
<i>NbC</i>	4.4826 4.433 [183]	<i>(Nb,V)C</i>	4.2411 (-0.684)	<i>(Nb,Ti,V)C</i>	4.2598 (0.562)
<i>TiC</i>	4.3291 4.31 [183]	<i>(Nb,Mo)C</i>	4.4111 (-0.123)	<i>(Nb,Ti,Mo)C</i>	4.1647 (2.272)
<i>VC</i>	4.1363 4.118 [183]	<i>(Ti,V)C</i>	4.2038 (-0.289)	<i>(Nb,V,Mo)C</i>	4.2727 (-0.550)
<i>MoC</i>	4.3641 4.321 [183]	<i>(Ti,Mo)C</i>	4.1907 (-1.559)	<i>(Ti,V,Mo)C</i>	4.2336 (-0.429)
<i>(Nb,Ti)C</i>	4.2463 (-1.596)	<i>(V,Mo)C</i>	4.2179 (-0.323)	<i>(Nb,Ti,V,Mo)C</i>	4.2491 (-0.789)

На наступному етапі було проведено розрахунок компонентів тензора модулів пружності (2.14) та на основі отриманих даних розраховано модулі пружності, та пов'язані характеристики (твердість, тріщиностійкість) (рис. 3.13). Порівняння результатів розрахунків для монокарбідних фаз показує, що вони знаходяться у хорошій відповідності із результатами експериментальних досліджень [183] для *NbC*, [184] *TiC*, *VC*<sub>0.75-0.875</sub> [185,186],  $\alpha$ -*MoC* [183]. Аналіз розрахованих значень модулів пружності (рис. 3.13) показує, що для модулів *E* та *B* спостерігається виразна тенденція до збільшення їх значень по мірі ускладнення системи легування. Особливо інтенсивно зростання значень модулів *E* та *B* спостерігається в областях подвійних та потрійних карбідних фаз, серед яких найвищими значеннями характеризуються фази, що містять *Ti* у поєднанні із *Mo* та *Nb*. Для модуля зсуву (*G*) спостерігаються аналогічні тенденції до росту його значення для складних карбідних фаз, однак вони проявляються дещо слабше, оскільки на кривій відсутні виразні максимуми. Найнижчими значеннями усіх модулів *E*, *B* та *G* характеризується монокарбідна фаза *MoC*, що, ймовірно, зумовлено порівняно низькою термодинамічною стабільністю даної фази (більш стабільною є карбідна фаза формульного складу

$Mo_2C$  із гексагональною ґраткою). Поряд з цим у комбінації із іншими елементами наявність  $Mo$  забезпечує зростання значень усіх значень модулів пружності, окрім фаз що містять  $V$ .

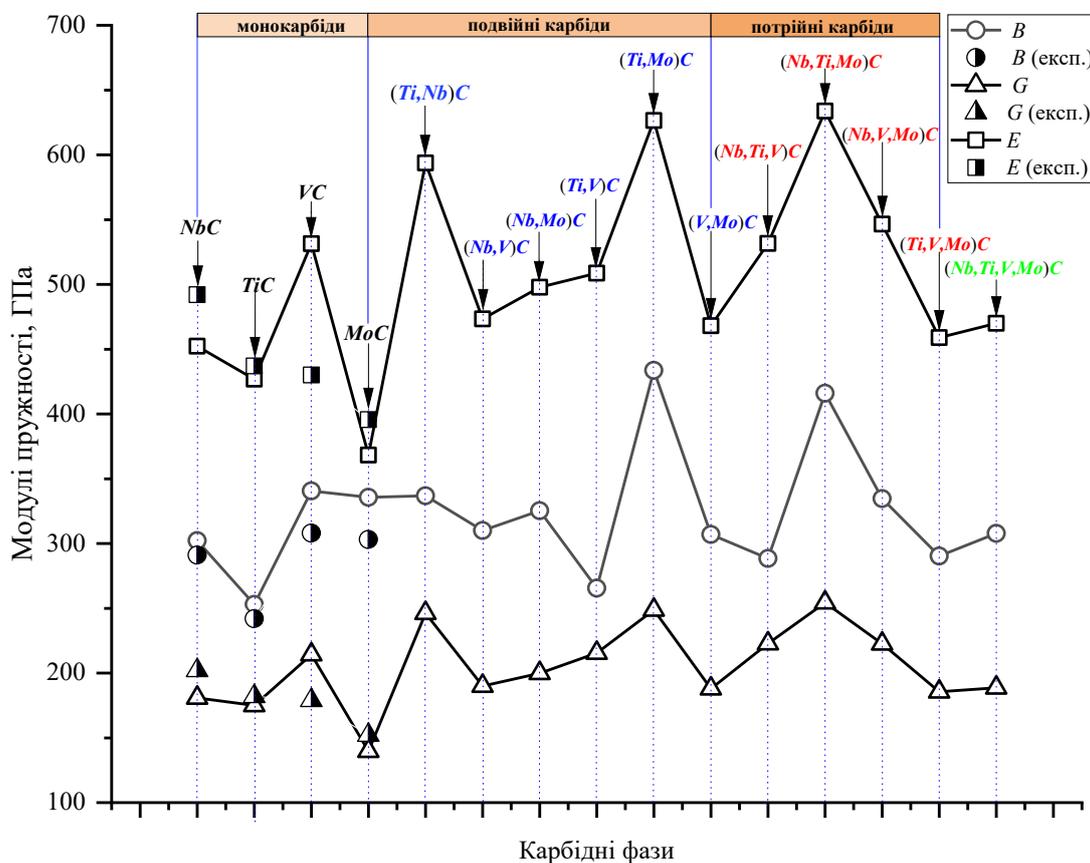


Рисунок 3.13 – Порівняльний аналіз розрахованих модулів пружності для модельних карбідних фаз із еквімолярним співвідношенням металевих компонентів у різних комбінаціях (для монокарбідів наведено експериментальні значення модулів пружності за даними [183–187]).

Аналіз розрахованих значень твердості та тріщиностійкості (рис. 3.14) показує підвищення даних показників при переході від монокарбідних до складних карбідних фаз. Найвищі показники твердості отримано для модельних структур, що містять  $Ti$  у комбінаціях із  $V$  та  $Mo$ . Такі характеристики знаходяться у відповідності із даними експериментальних досліджень наведених у літературі, зокрема за даними [73] твердість карбідної фази, що формується у сплавах системи  $Ti-V-C$  становить 35 ГПа, а відповідно до даних [188] твердість

карбідної фази  $(Ti_{0.75}Nb_{0.25})C$ , отриманої методом гарячого пресування порошкової суміші  $TiC$  та  $NbC$  становить 34 ГПа. Разом з цим складні карбідні фази, які містять  $V$  характеризуються пониженим рівнем тріщиностійкості ( $(Ti,V)C$  та  $(Ti,V,Mo)C$  мають найнижчі значення  $K_{IC}$  серед усіх складних карбідів) в той час як найвищі значення  $K_{IC}$  властиві складним карбідним фазам, які містять одночасно  $Ti$  та  $Mo$  (максимальні значення отримано для фаз  $(Ti,Mo)C$  та  $(Nb,Ti,Mo)C$ ).

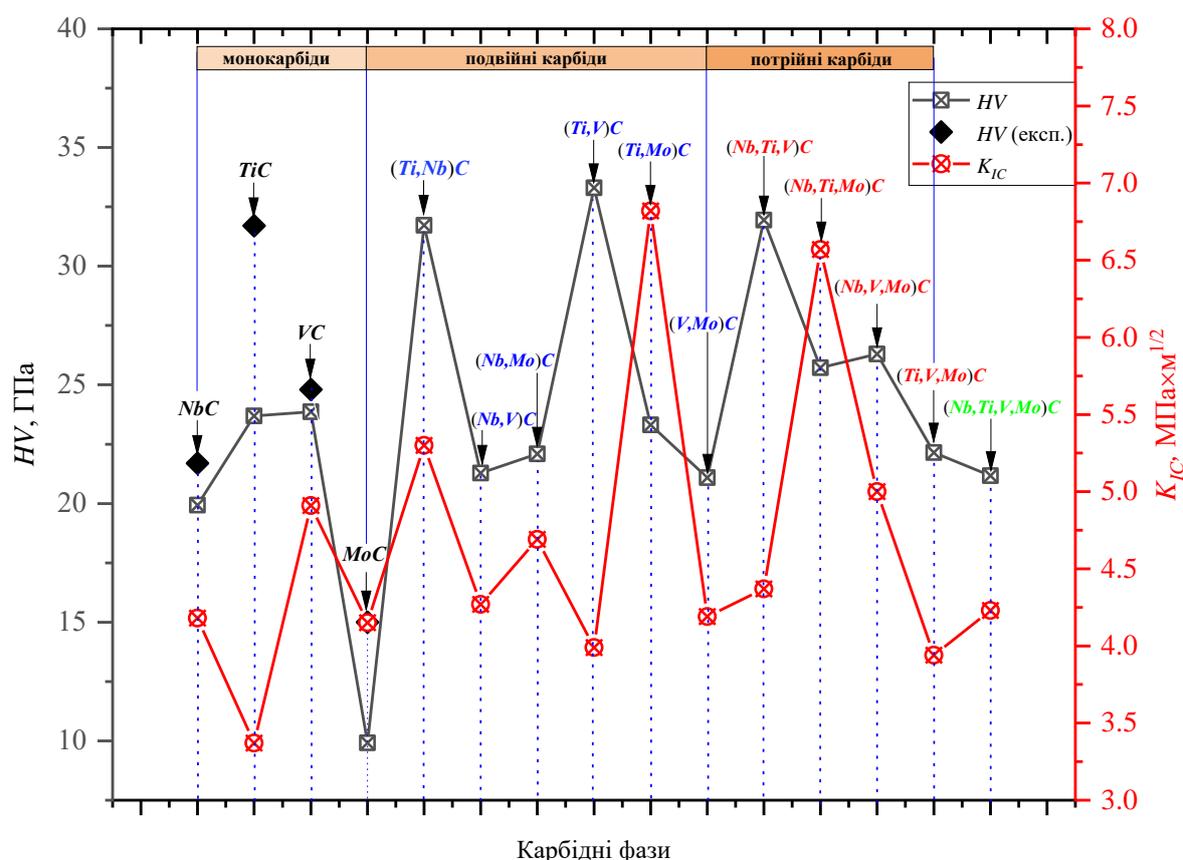


Рисунок 3.14 – Порівняльний аналіз розрахованих значень твердості за Віккерсом ( $HV$ ) та коефіцієнту тріщиностійкості ( $K_{IC}$ ) для модельних карбідних фаз із еквімолярним співвідношенням металевих компонентів у різних комбінаціях (для монокарбідів наведено експериментальні значення твердості за даними [183–187])

Аналіз розрахованих значень критерію пластичності П'ю ( $K = \frac{B}{G}$ ) (рис. 3.15) показує, що всі модельні карбідні фази окрім  $MoC$  відносяться до крихких матеріалів (значення критерію  $K < 1,75$ ). Поряд з цим порівняльний аналіз розрахованих значень показує, що для характеру зміни критерію  $K$  залежно від

складу карбідної фази спостерігаються тенденції аналогічні тим, що мають місце для тріщиностійкості, а саме наявність  $V$  веде до зниження пластичності, тоді як наявність комбінації  $Ti$  з  $Mo$  забезпечує її підвищення. Коефіцієнти пластичності та тріщиностійкості знаходяться у тісному кореляційному зв'язку із значеннями коефіцієнту Пуассона, які для модельних карбідних фаз (окрім  $MoC$ ) знаходяться в межах 0.17 – 0.25.

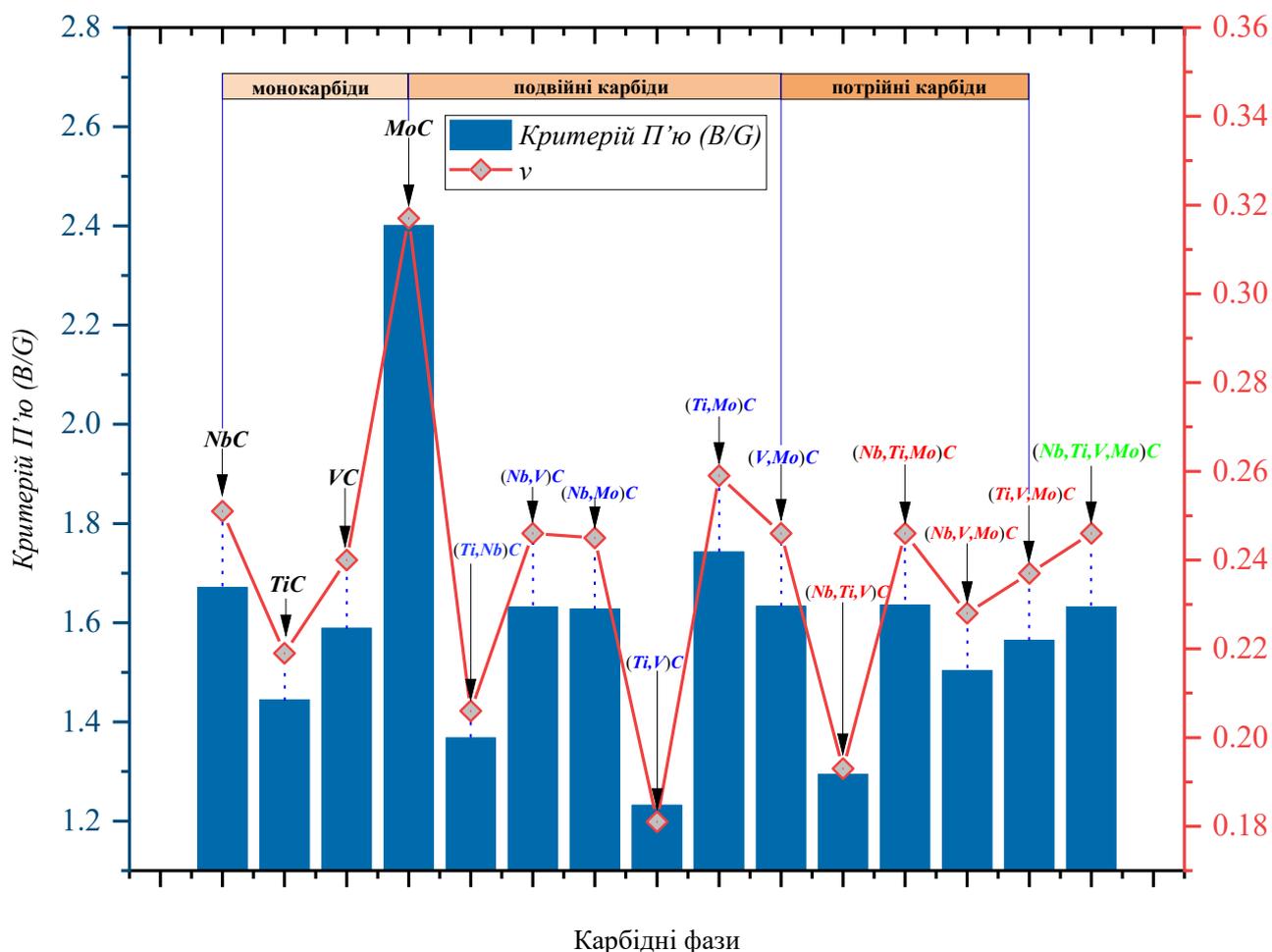


Рисунок 3.15 – Порівняльний аналіз критерію пластичності (критерію П'ю) та коефіцієнту Пуассона для модельних карбідних фаз із еквімолярним співвідношенням металевих компонентів у різних комбінаціях

Аналіз карт розподілу густини валентних електронів для монокарбідів та подвійних карбідів за їх участі (рис. 3.16) за характером розташування ізолій кратних  $0.0625$  електронів/Å<sup>3</sup> показує наявність областей високої концентрації електронів на рівні  $0.6$ – $1$  електронів/Å<sup>3</sup> на лініях зв'язку металевих атомів та  $C$ , а

також областей із відносно низькою концентрацією  $0.2\text{--}0.4$  електронів/ $\text{\AA}^3$  вздовж ліній між металевими атомами, які є ознаками формування ковалентних  $Me\text{--}C$  та металевих  $Me\text{--}Me$ . Якісний аналіз ступеня концентрації електронів в областях, що відповідають областям міжатомного зв'язку дозволяє розташувати подвійні карбідні фази по мірі збільшення концентрації густини валентних електронів в областях зв'язків  $Me\text{--}C$  та  $Me\text{--}Me$  у наступній послідовності:  $(Ti,V)C \rightarrow (Nb,V)C \rightarrow (V,Mo)C \rightarrow (Nb,Mo)C \rightarrow (Ti,Nb)C \rightarrow (Ti,Mo)C$ . При цьому слід зазначити, що наведений ряд карбідних фаз добре корелює із розподілом розрахованих значень модулів пружності  $B$  та  $G$ . У потрійних карбідних фазах, аналогічно до подвійних, на основі аналізу розподілу електронної густини можна виділити ковалентний та металевий типи хімічного зв'язку, характер формування яких залежить від комбінації металевих компонентів у карбідній фазі. За зростанням концентрації електронів в областях, що визначають міцність міжатомного зв'язку потрійні карбіди можуть бути розташовані наступним чином:  $(Ti,V,Mo)C \rightarrow (Ti,Nb,V)C \rightarrow (Nb,V,Mo)C \rightarrow (Nb,Ti,Mo)C$ . Таке розташування потрійних фаз знаходиться у відповідності зі зростанням значень розрахованих модулів  $B$  та  $G$ . При цьому слід зазначити, що у випадку потрійної карбідної фази  $(Nb,Ti,Mo)C$  концентрація електронів в областях формування металевого та ковалентного зв'язку є суттєво вищою порівняно із кожною, окремо взятою монокарбідною фазою, що є додатковим свідченням відхилення властивостей від правила сумішей. Натомість у випадку чотирикомпонентної карбідної фази розподіл густини валентних електронів має характер близький до усередненого значення, отриманого на основі аналізу складових карбідних фаз, а рівень модулів пружності близький до розрахованого за правилом сумішей.

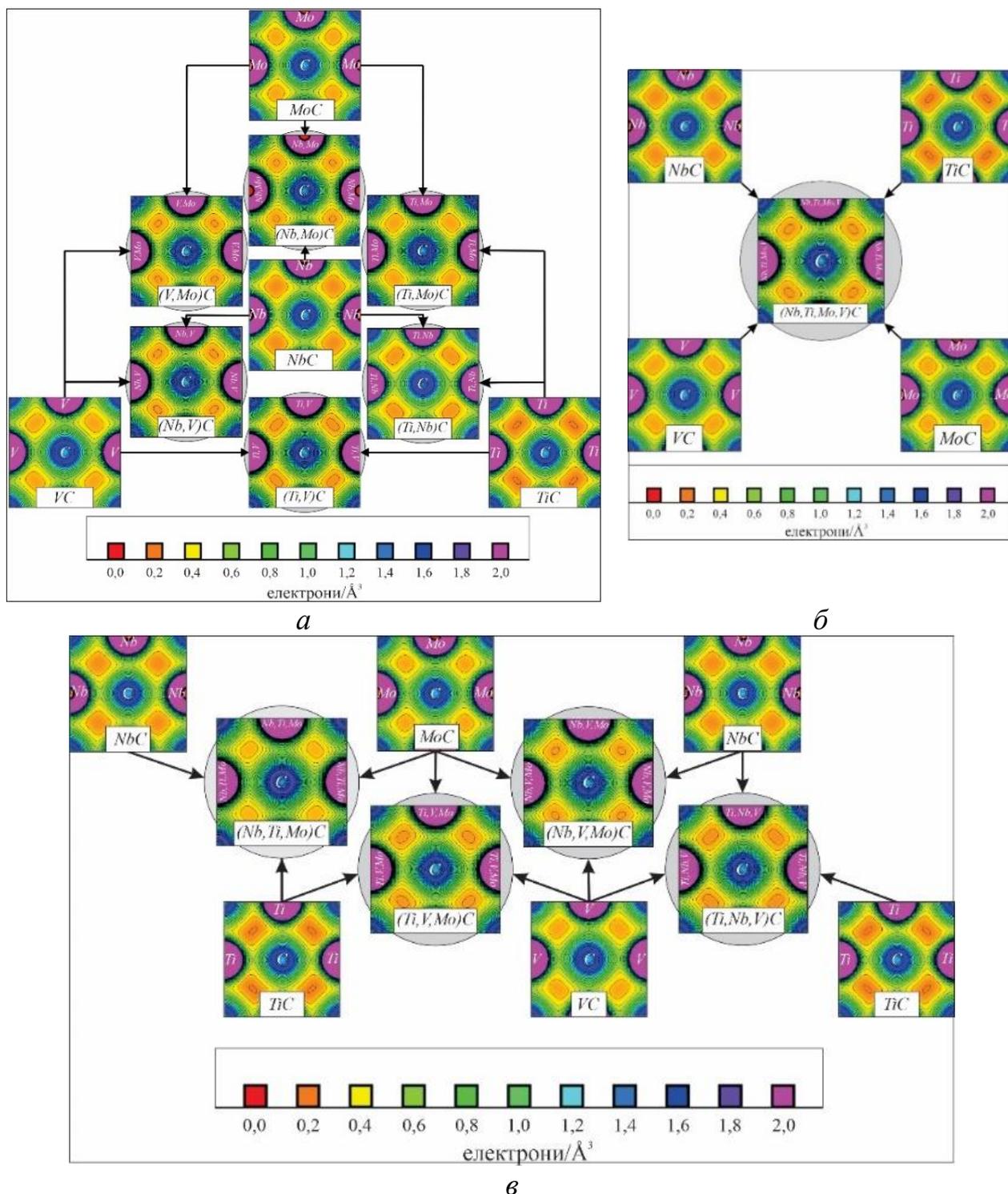


Рисунок 3.16 – Карты розподілу густини валентних електронів карбідних фаз системи  $Nb-Ti-V-Mo-C$  : а – подвійні карбіди; б – чотирикомпонентний карбід; в – потрійні карбіди

Для більш точної оцінки міцності міжатомного зв'язку було використано більш інформативний параметр – функцію локалізації ( $ELF$ ) (рис. 3.17).

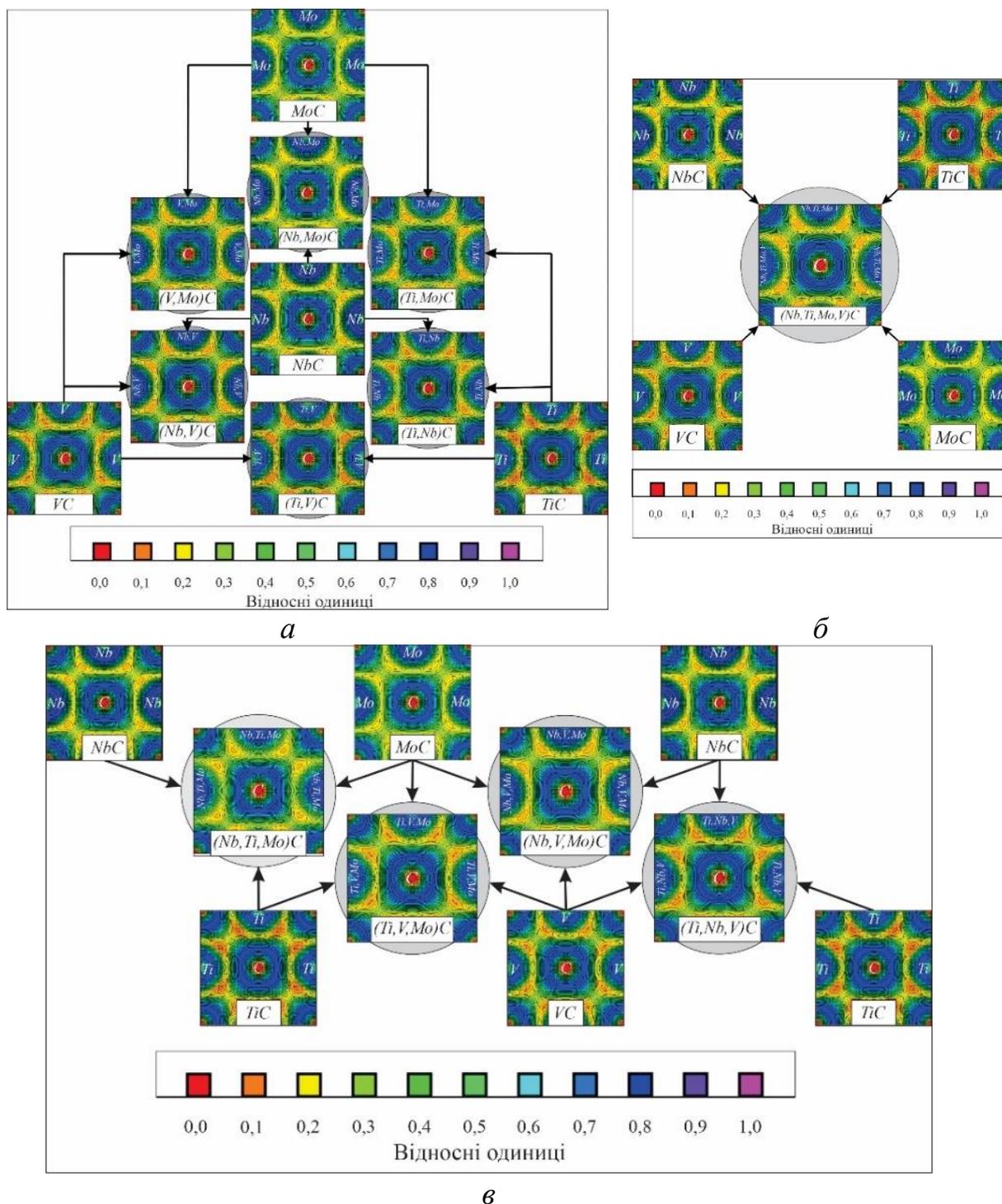


Рисунок 3.17 – Карті функції локалізації електронів для карбідних фаз системи  $Nb-Ti-V-Mo-C$  : *a* – подвійні карбіди; *б* – чотирикомпонентний карбід; *в* – потрійні карбіди

Значення  $ELF$  знаходяться у діапазоні від 0 до 1. Для електронного газу, що відповідає металевому типу зв'язку  $ELF$  становить 0.5, тоді як для ковалентного та іонного, залежно від їх міцності,  $ELF$  знаходиться в межах 0.6 – 0.8 [189]. У

випадку карбідних фаз ступінь міцності ковалентного зв'язку може бути оцінений за рівнем локалізації електронів навколо атому вуглецю. Відповідно до розрахованих значень  $ELF$  у вигляді ізоліній кратних 0.03125 за даним критерієм модельні карбідні фази можна умовно поділити на дві групи із відносно високим ( $(Ti,V)C$ ,  $(Ti,Nb)C$ ,) та відносно низьким ( $(Nb,V)C$ ,  $(V,Mo)C$ ,  $(Nb,Mo)C$ ,  $(Ti,Mo)C$ ) ступенем локалізації. При цьому, фази із відносно високим рівнем  $ELF$  навколо атому вуглецю характеризуються підвищеними значеннями розрахованої твердості за Віккерсом (рис. 3.14). Аналіз ступеня відхилення значення  $ELF$  від рівня характерного для електронного газу (0.5) в областях, що відповідають зв'язкам між ядрами металевих атомів, показує що за зростанням значення  $ELF$  подвійні карбідні фази можуть бути розташовані у наступному порядку:  $(Ti,V)C \rightarrow (Ti,Nb)C \rightarrow (Nb,V)C \rightarrow (V,Mo)C \rightarrow (Ti,Mo)C \rightarrow (Nb,Mo)C$ . Слід зазначити, що наведена послідовність знаходиться у відповідності до зростання розрахованих значень критерію пластичності (рис. 3.15).

За результатами аналізу «карт» розподілу  $ELF$  у випадку потрійних карбідів (рис. 3.17, в) видно, що найвище значення рівня локалізації електронів навколо атомів вуглецю спостерігається для фази  $(Ti,Nb,V)C$  що знаходиться у відповідності із максимальним значенням розрахованої твердості серед потрійних карбідних фаз. У той час як найвища локалізація електронів в області міжатомних зв'язків між металевими атомами має місце для сполуки  $(Nb, Ti, Mo)C$ , яка, водночас, характеризується також і найвищими показниками тріщиностійкості (рис. 3.14). Характер локалізації електронів в областях ковалентного та металевого зв'язку для чотирикомпонентного карбїду близький до середнього значення складових монокарбідних фаз.

«Карти» різницевої електронної густини, що визначаються як різниця станів між ізольованими атомами та атомами у карбідних фазах показують, що у всіх модельних структурах має місце перенесення заряду від металевих до вуглецевих ядер (рис. 3.18). Результатом такого перерозподілу є формування навколо вуглецевого атому областей із підвищеним рівнем перенесеного (додатнього) заряду.

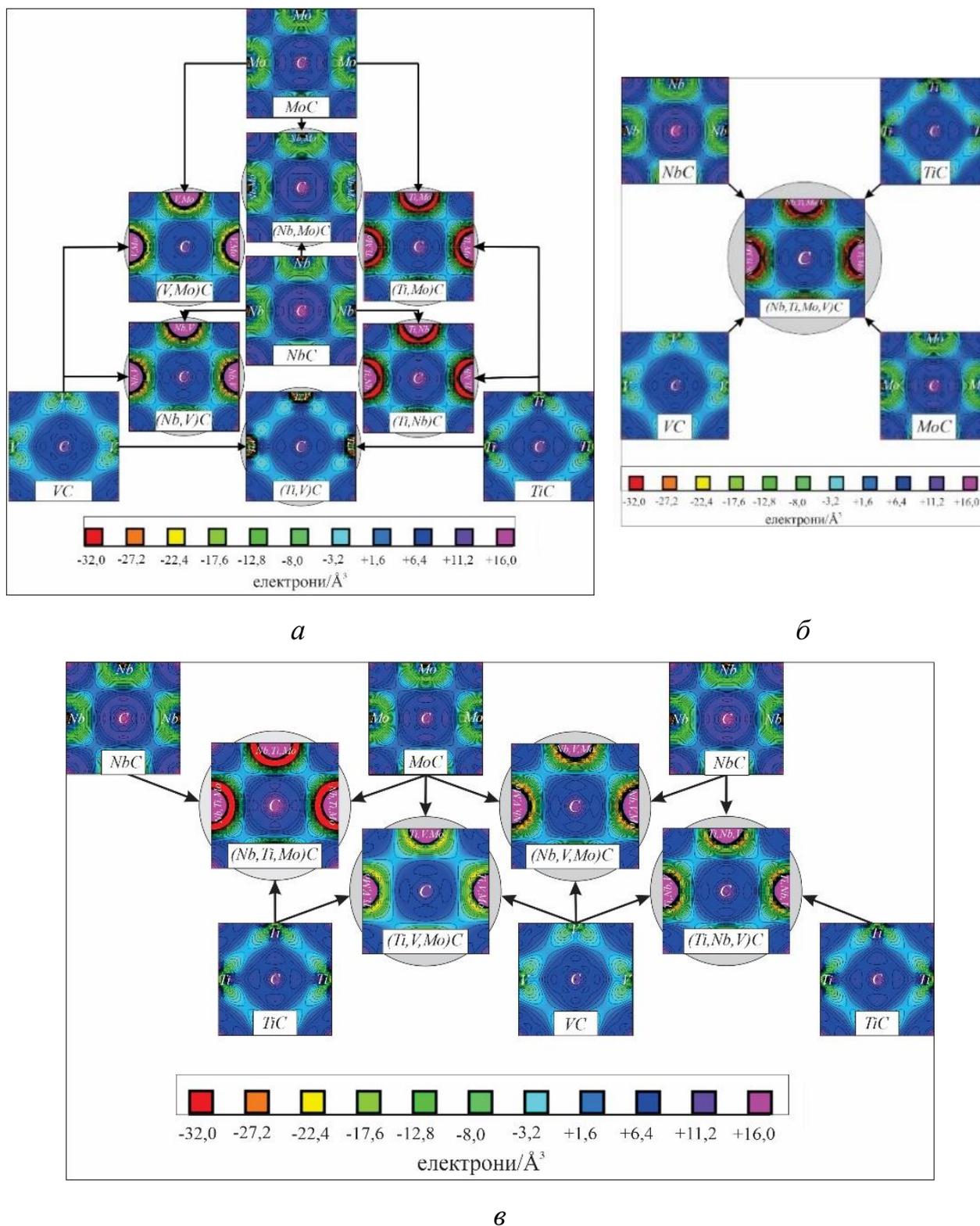


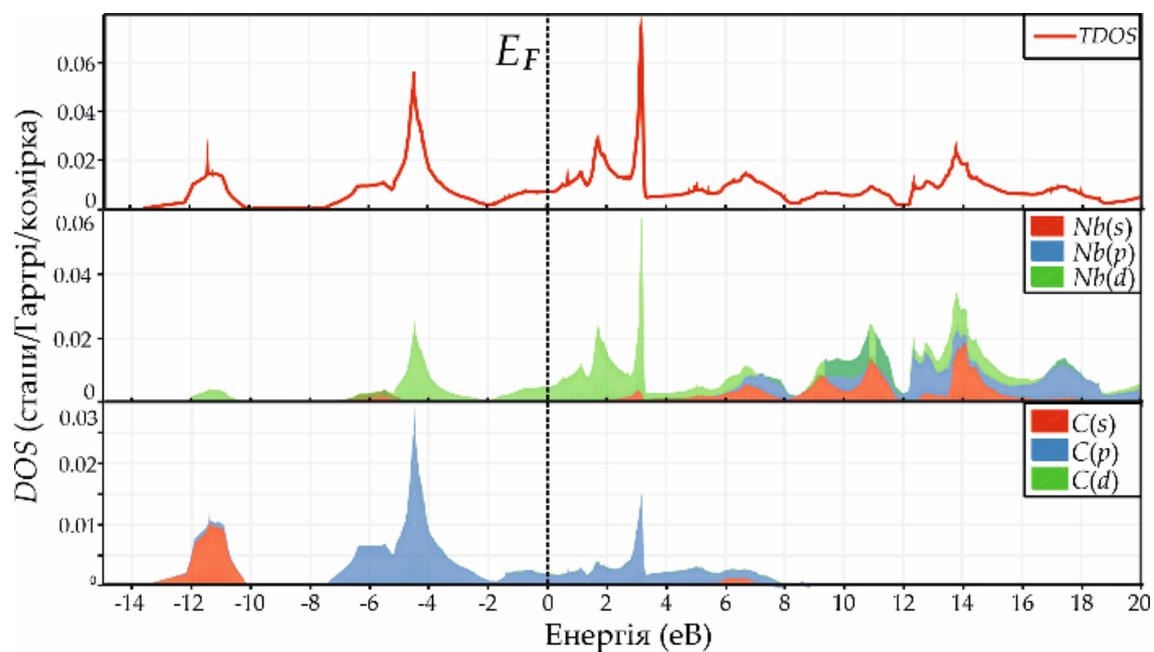
Рисунок 3.18 – Карти різницевого розподілу густини валентних електронів для карбідних фаз системи *Nb-Ti-V-Mo-C* : *a* – подвійні карбіди; *б* – чотирикомпонентний карбід; *в* – потрійні карбіди

Порівняльний аналіз карбідних фаз, проведений на основі аналізу розподілу

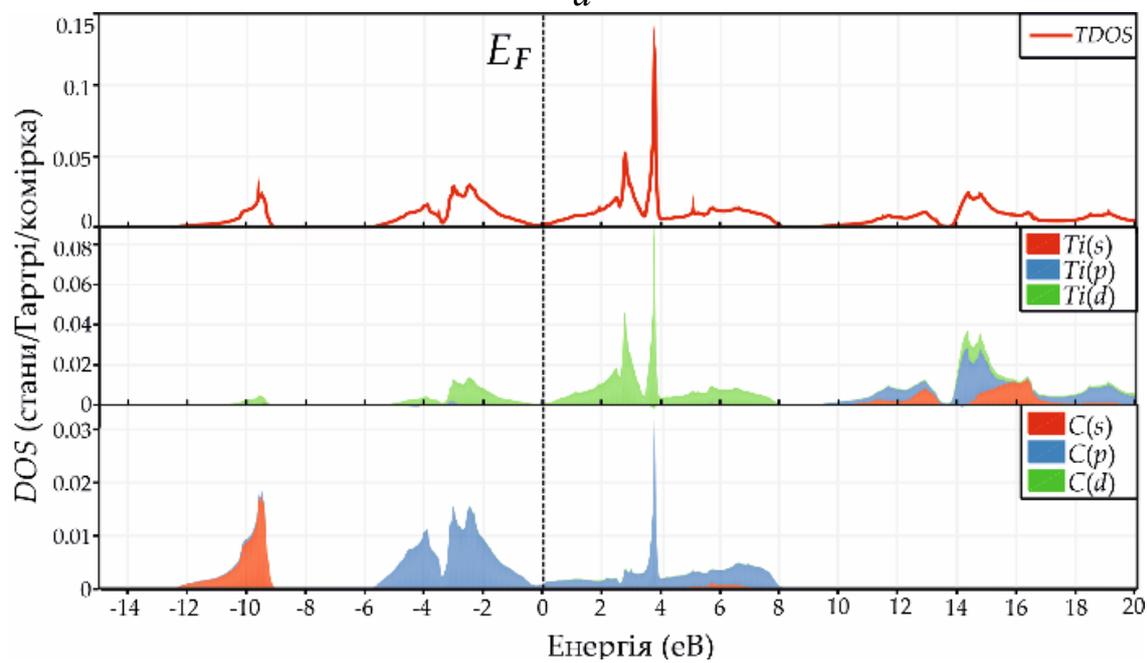
ізоліній, кратних  $\pm 4,8$  електронів/Å<sup>3</sup> показує, що ступінь перенесення заряду в області навколо атомів вуглецю, які відповідають ковалентним зв'язкам  $Me-C$  характеризується найнижчим рівнем для карбідних фаз, які містять одночасно  $V$  та  $Mo$  ( $(V,Mo)C$  та  $(Ti,V,Mo)C$ ). Дані фази характеризуються також найнижчими показниками розрахованих модулів пружності та твердості серед подвійних та потрійних карбідних фаз. Поряд з цим підвищення значень механічних властивостей по мірі збільшення ступеня перенесення заряду в області навколо вуглецевих ядер для інших карбідів не спостерігається з огляду на суттєві відмінності у формі контурів, які описуються відповідними ізолініями.

З метою аналізу природи характеру міжатомного зв'язку у монокарбідних фазах було проведено розрахунки парціальної ( $pDOS$ ) і повної густини електронних станів ( $TDOS$ ) (рис. 3.19), зонної будови (рис. 3.20) та поверхонь Фермі ( $FS$ ) (рис. 3.21). Аналіз енергетичних залежностей густин станів на рівні Фермі ( $E_F$ ) свідчить про те, що усі карбідні фази проявляють металевий характер провідності, у якому головну роль відіграють  $d$  – електрони. При цьому нижче  $E_F$  в усіх випадках спостерігається перекриття  $p$  – орбіталей  $C$  та  $d$  – орбіталей металевих компонентів карбідних фаз. У результаті цього проявляється  $pd$  гібридизація, яка відповідає ковалентному типу між парами  $Me-C$ . Характер  $TDOS$  та  $PDOS$  пар карбідів  $NbC$  і  $MoC$ , а також  $TiC$  і  $VC$  має схожий характер з огляду на близькість електронної будови відповідних металів. Проте позиції піків, які відповідають  $pd$  гібридизації по відношенню до  $E_F$  значно відрізняються. По мірі зростання відповідних енергетичних інтервалів за карбідні фази можуть бути розташовані у послідовності  $TiC \rightarrow VC \rightarrow NbC \rightarrow MoC$ . Вказаний характер розташування піків для енергетичних областей карбідних фаз, за даними [190,191] тісно пов'язаний із рівнем механічної стабільності їх кристалічних структур. У даному випадку такий кореляційний зв'язок, зокрема, спостерігається для розрахованих та експериментальних значень твердості чистих монокарбідів. В області енергій, що відповідає діапазону від -9 до -10 еВ усі карбідні фази характеризуються наявністю піку утвореного за рахунок  $s$  – електронів  $C$  із незначним вкладом  $d$  – електронів. На енергетичних рівнях вище

$E_F$  домінуючим є вклад  $d$  – електронів металевих компонентів, які визначають рівень зв'язку у парах  $Me-Me$ .

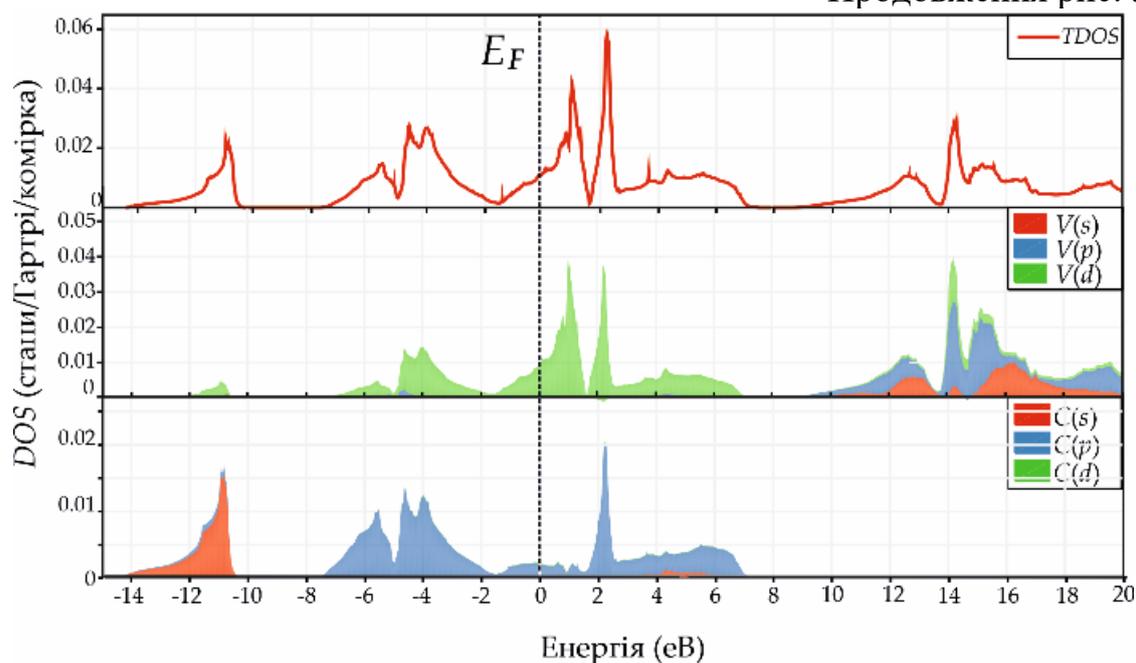


*a*

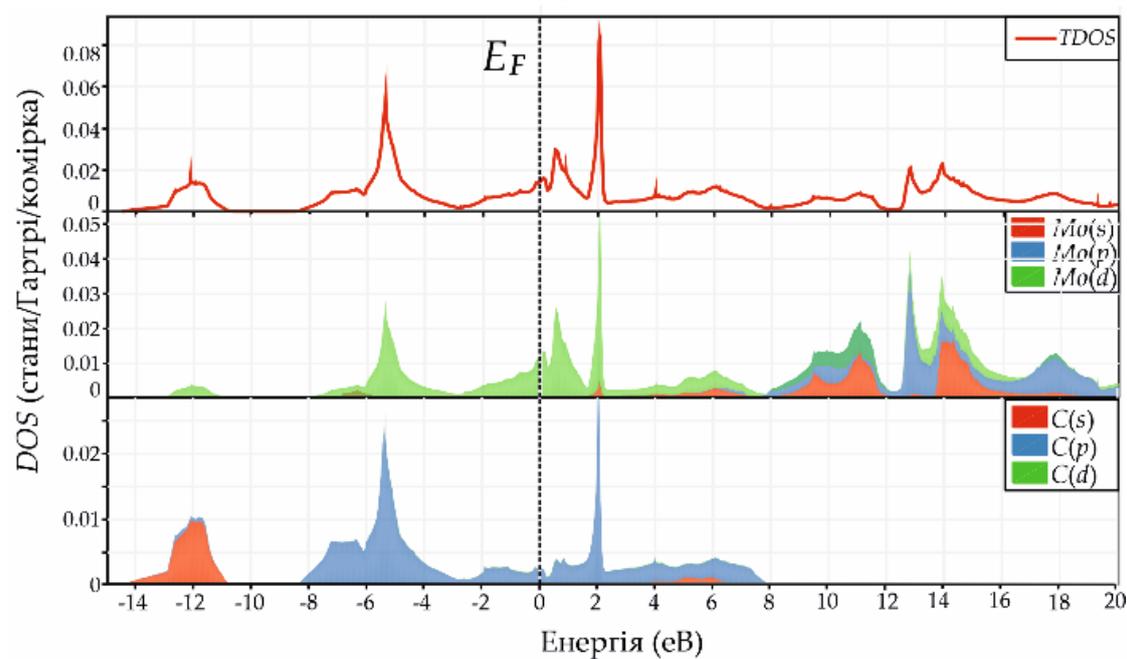


*б*

Продовження рис. 3.19



б

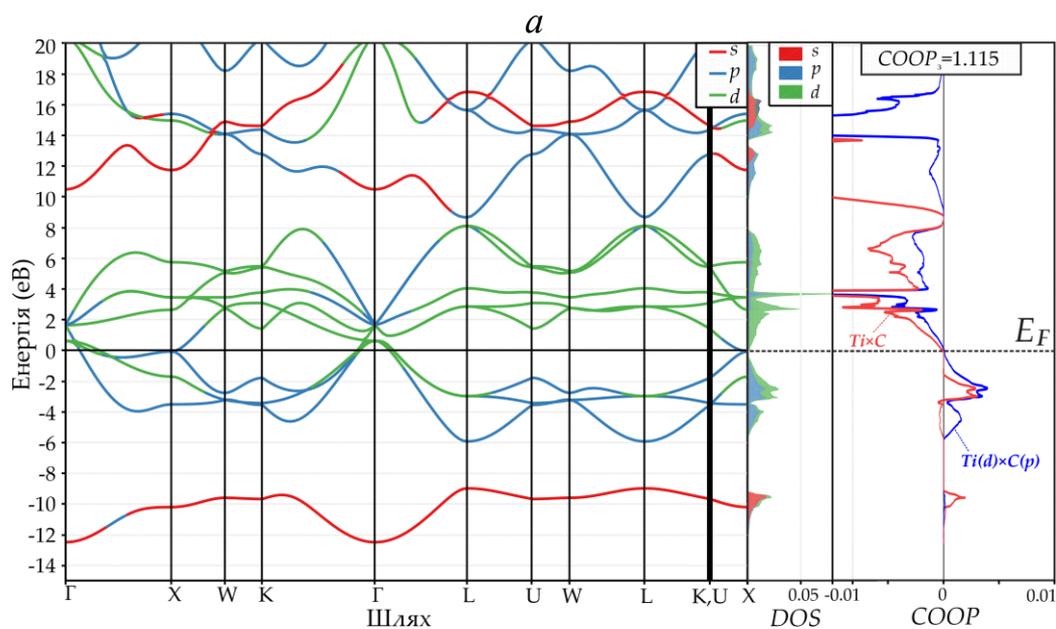
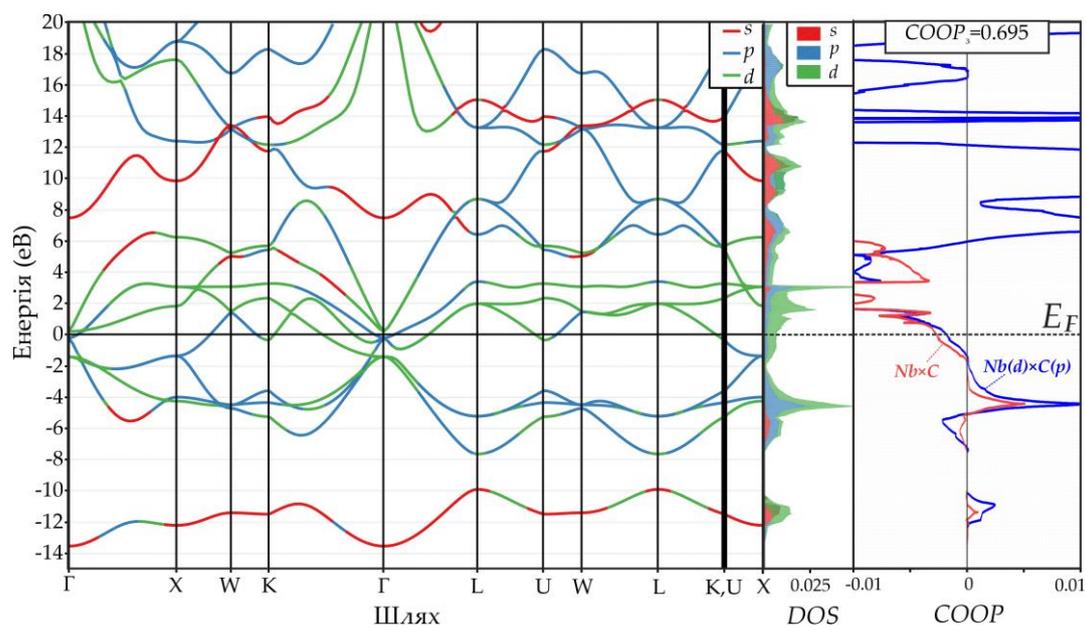


г

Рисунок 3.19 – Порівняльна характеристика повної ( $TDOS$ ) та парціальної ( $pDOS$ ) густини станів для карбідних фаз:  $a$  –  $NbC$ ;  $б$  –  $TiC$ ;  $в$  –  $VC$ ;  $г$  –  $MoC$

Відповідно до концепції, зокрема, розглянутої у роботах [192] та [193] стани нижче  $E_F$  можна класифікувати як зв'язуючі тоді як вище  $E_F$  – антизв'язуючі. Їх кількісну оцінку було проведено за величиною заселеності перекриття кристалічних орбіталей ( $COOP$ ), відповідно до розрахованих

характеристик електронної зонної будови карбідних фаз вздовж шляху через точки високої симетрії зони Бріллюена  $\Gamma \rightarrow X \rightarrow W \rightarrow K \rightarrow \Gamma \rightarrow L \rightarrow U \rightarrow W \rightarrow L \rightarrow K \rightarrow U \rightarrow X$  (рис. 3.20). Результати порівняльного аналізу показують, що зв'язуючі стани формуються головним чином за рахунок гібридизованих  $pd$  орбіталей вклад яких є домінуючим у додатні значення  $COOP$ , які корелюють із експериментальними та розрахованими значенням  $HV$  (максимальне значення  $COOP$  для  $TiC$ , а мінімальне  $MoC$ ).



Продовження рис. 3.20

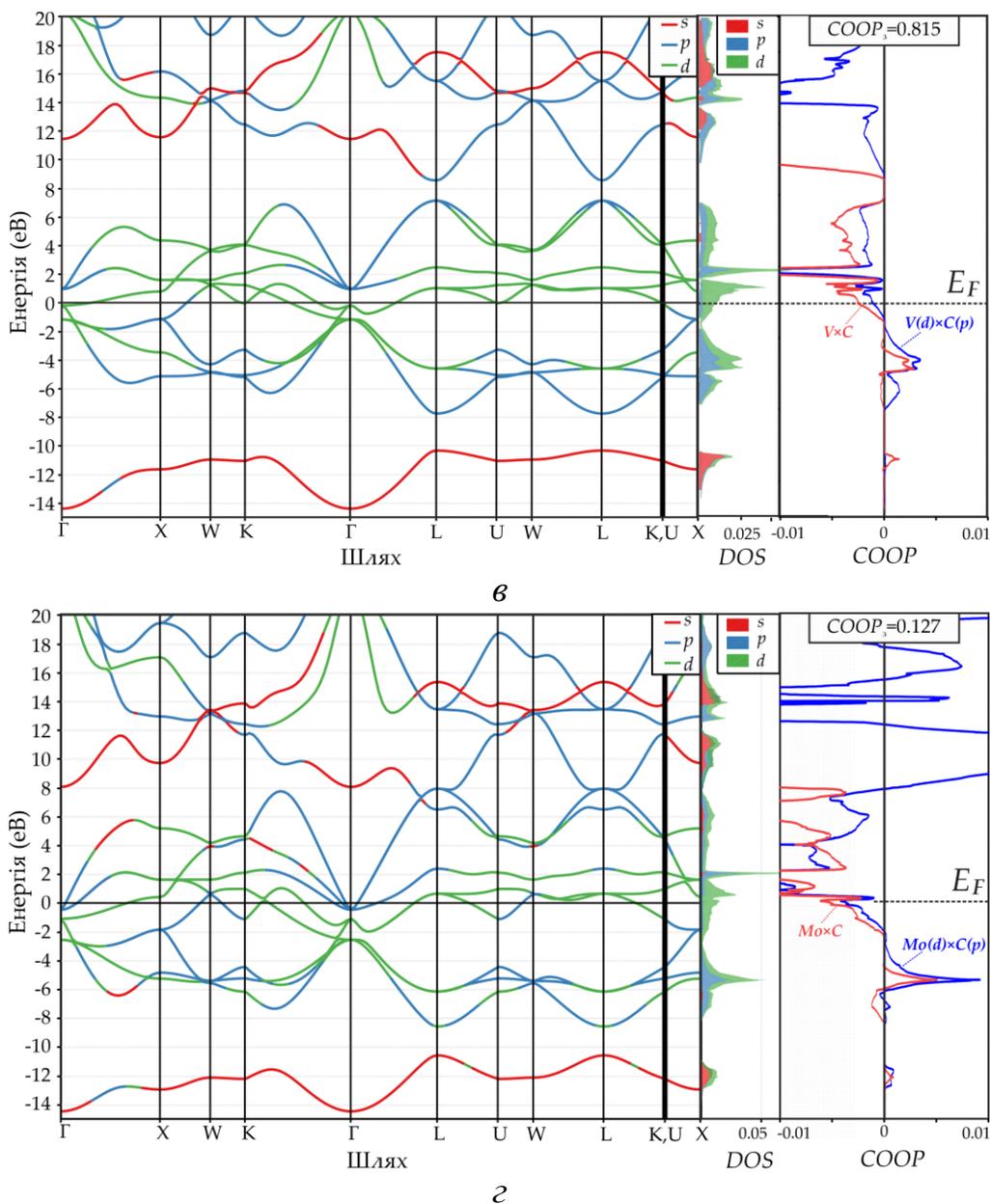


Рисунок 3.20 – Порівняльна характеристика електронної зонної структури та величин  $COOP$  для карбідних фаз: *а* –  $NbC$ ; *б* –  $TiC$ ; *в* –  $VC$ ; *г* –  $MoC$

Порівняльний аналіз топологічних характеристик поверхонь Фермі ( $FS$ ), отриманих на основі електронної зонної будови, для монокарбідів із урахуванням їх кривизни поверхні показує, що у всіх випадках поверхні є ізотропними (рис. 3.21), що є свідченням рівномірності переносу заряду у різних кристалографічних напрямках. Разом з цим спостерігаються відмінності вкладу електронної (поверхні виділено червоним на рис. 3.21) та діркової (поверхні виділено зеленим на рис. 3.21) провідності. Карбіди  $NbC$  та  $VC$  характеризуються

схожими топологічними ознаками  $FS$ , які полягають в її замкнутій формі та наявністю шести симетрично розташованих відносно напрямку  $\Gamma X$  витягнутих порожнин, що контактують із квадратними гранями зони Бріллюена ( $BZ$ ). В околі точки  $\Gamma$  наявна замкнута порожнина кубоїдної форми із дірковою провідністю. В околі точки  $K$  симетрично розташовані 12 листів електронної провідності, які для  $VC$  виражені значно слабше ніж для  $NbC$ . На відміну від  $NbC$  та  $VC$  попри спільні топологічні ознаки  $FS$  для  $TiC$  характеризується розімкнутою формою а в околі точки  $\Gamma$  наявна замкнута порожнина характерна для електронної провідності. Топологія  $FS$  для  $MoC$  суттєво відрізняється від таких для  $NbC$ ,  $TiC$  та  $VC$ , оскільки вона представлена замкнутим неперервним контуром із об'ємною порожниною складної симетрії в околі точки  $\Gamma$ . Враховуючи що форма  $FS$  визначає рівень ряду фізичних характеристик, її схожість для розглянутих карбідних фаз може бути передумовою для формування стабільних твердих розчинів заміщення відповідно до правил Юм-Розері.

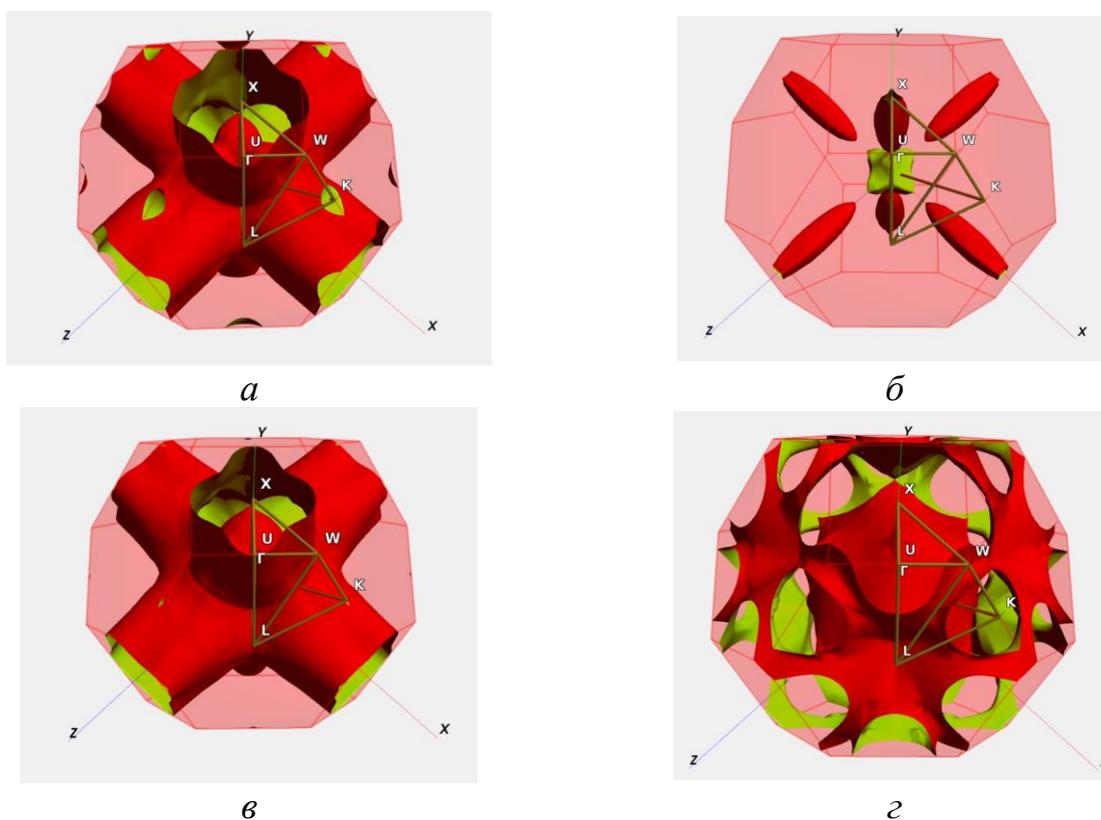


Рисунок 3.21– Топології  $FS$ , розраховані для карбідних фаз:  $a$  –  $NbC$ ;  $б$  –  $TiC$ ;  $в$  –  $VC$ ;  $г$  –  $MoC$

Для порівняльного аналізу особливостей електронної структури VCA моделей твердих розчинів було проведено розрахунок повної густини електронних станів (*TDOS*) для усіх карбідних фаз системи *Nb-Ti-V-Mo-C* (рис. 3.22). Результати показують подібність *TDOS* для розчинів карбідних фаз за близькістю положень окремих піків та приналежності до металоподібних сполук, яка визначається перекриттям зон валентності та провідності та відсутністю енергетичної щілини забороненої зони поблизу  $E_F$ . Співставлення отриманих даних із результатами розрахунку парціальної густини електронних станів та зонної структури (рис. 3.19, рис. 3.20) літературними даними, отриманими для карбідних фаз із ГЦК структурою [194–196] показує, що пік у валентній зоні, який відповідає діапазону від -10 до -12.5 еВ в основному формується за рахунок *s* - станів вуглецю із незначним вкладом *d* - станів металевих атомів. У діапазоні значень від 0 до -7.5 еВ за рахунок накладання *p* - станів вуглецю та *d* - станів металевих атомів формується зв'язок *Me-C*, який має переважно ковалентний характер та визначає рівень механічних властивостей. Вище рівня, що відповідає енергії Фермі домінуючим є вплив *d* – станів металевих атомів із незначним впливом *p*-станів вуглецю, що характеризують міцність зв'язку *Me-Me*. Порівняльний аналіз положень піків *TDOS* вказує на якісний зв'язок даної характеристики із рівнем механічних властивостей аналогічно до того як це має місце для інших фаз на основі карбідів даного типу ([197], [198]). Дана тенденція простежується у зміщенні піків ( $P_1$  та  $P_2$ , (рис. 3.22) у сторону вищих значень енергій які забезпечують краще перекриття *p* та *d* орбіталей. Порівняльний аналіз густини електронних станів поблизу рівня Фермі у діапазоні від -1 до +1 еВ показує, що у даному діапазоні густина електронних станів карбідних фаз суттєво відрізняється. Згідно із літературними даними зниження густини станів на рівні Фермі призводить до підвищення термодинамічної стабільності фаз. Така тенденція підтверджується порівнянням експериментальних значень енергій формування для монокарбідних фаз, зокрема *TiC* із енергією формування рівною -184 кДж/моль [199] характеризується найнижчим рівнем, тоді як для  $\alpha$ -*MoC*, енергія формування становить лише -10 кДж/моль.

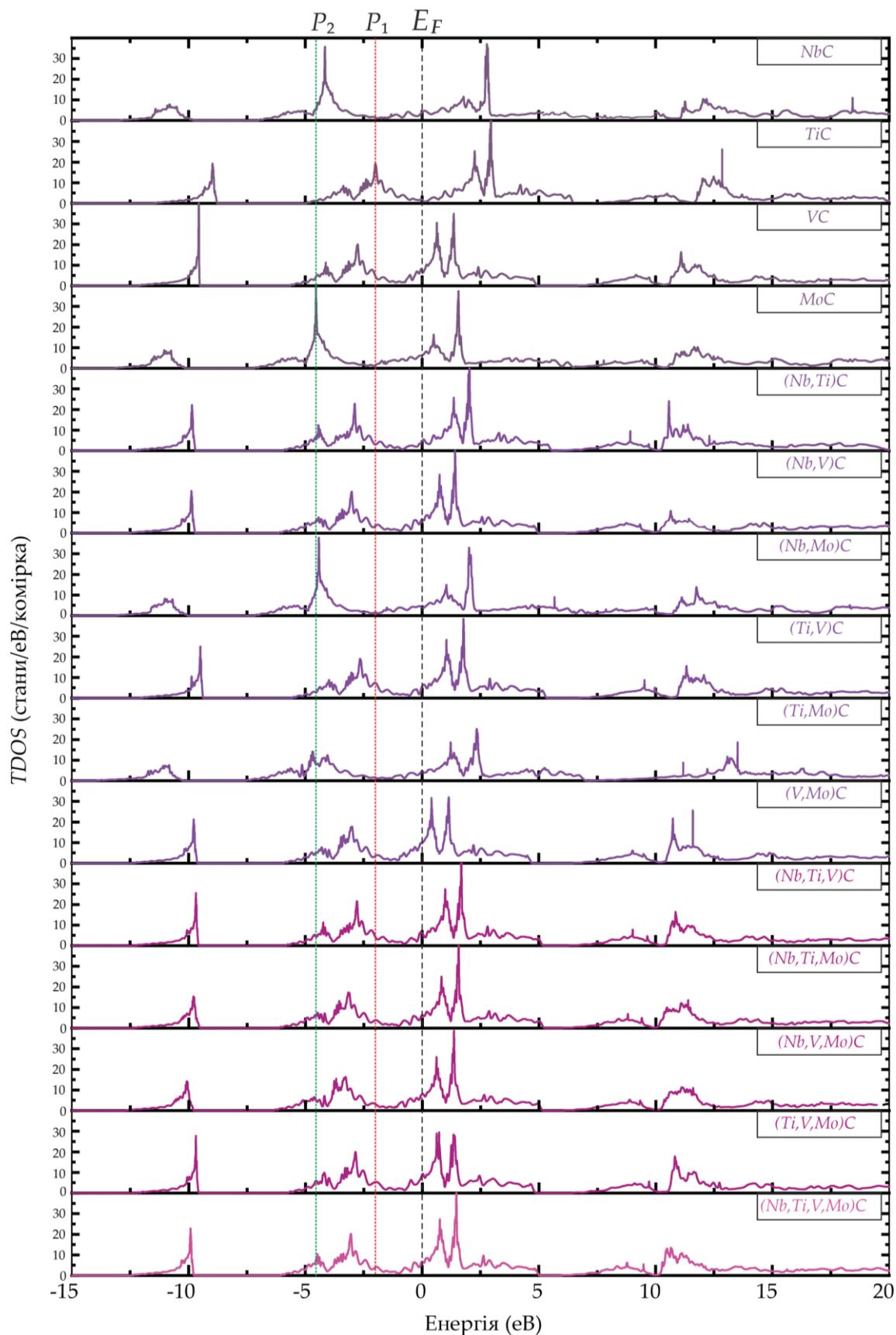


Рисунок 3.22 – Порівняльна характеристика  $TDOS$  для карбідних фаз системи  $Nb-Ti-V-Mo-C$

За умов розроблення сплавів для наплавлення на основі  $Fe$ , рівень термодинамічної стабільності карбідних фаз є однією із ключових характеристик, оскільки визначає можливість формування карбідних фаз із розплаву за високих температур та посилює їх модифікуючу дію на структуру наплавленого шару. Відповідно до цього, серед подвійних карбідних фаз найбільш сприятливими є (мають найвищі значення термодинамічної стабільності) передбачаються для  $(Nb,Mo)C$ ,  $(Ti,Mo)C$  та  $(Ti,Nb)C$ , а серед потрійних карбідів для  $(Nb,Ti,V)C$  та  $(Nb,Ti,Mo)C$ , чотирикомпонентна карбідна фаза за рівнем стабільності займає проміжні значення. Найменш стабільними фазами серед досліджених за критерієм  $TDOS$  на рівні Фермі характеризуються  $VC$ ,  $(V,Mo)C$  та  $(Ti,V)C$ , для яких спільною ознакою є наявність  $V$  (рис. 3.23).

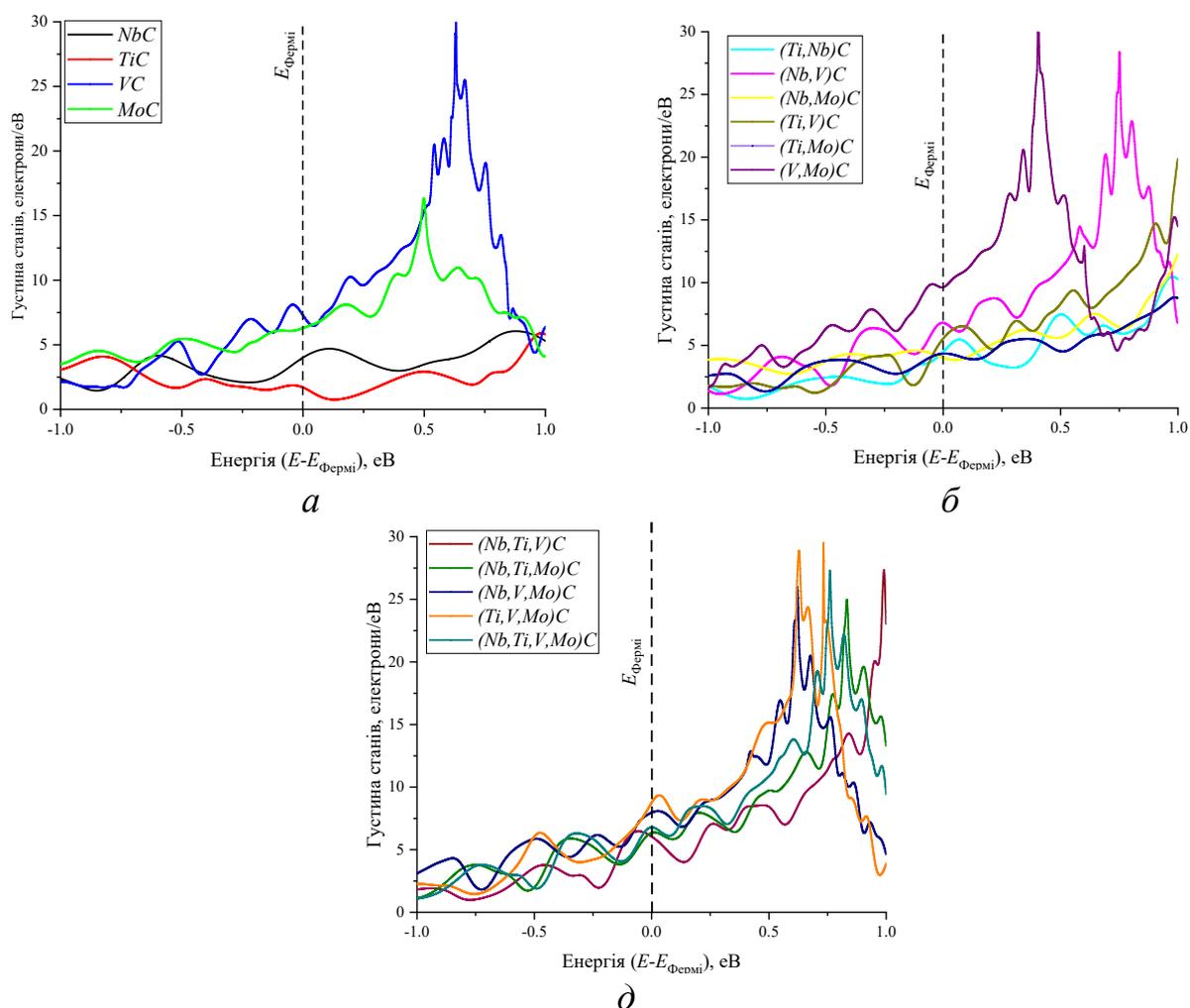


Рисунок 3.23 – Порівняльний аналіз густини електронних станів для карбідних фаз системи  $Nb-Ti-V-Mo-C$  поблизу енергії Фермі :  $a$  – монокарбіди;  $б$  – подвійні карбіди;  $в$  – потрійні та чотирикомпонентний карбід

Для розроблення ударостійких покриттів армівні фази повинні характеризуватись одночасно високим рівнем модулів пружності, твердості та пластичності. Одним із науково обґрунтованих методів визначення фази із найбільш сприятливою комбінацією характеристик є розрахунок узагальненого параметру оптимізації ( $Y$ ), який по відношенню карбідних фаз може бути записано відповідно до формули :

$$Y_{MeC} = \sum_{u=1}^n \left( \frac{y_{MeC}^u - y_{max}^u}{y_{max}^u} \right)^2, \quad (3.1)$$

де  $Y_{MeC}$  – узагальнений параметр оптимізації для даної карбідної фази,  $y_{MeC}^u$  – значення  $u$ -тої механічної характеристики даної карбідної фази,  $y_{max}^u$  – максимальне значення характеристики, отримане за результатами розрахунків. Як критерії для розрахунку узагальненого параметру оптимізації було вибрано розраховані значення модулів пружності  $B$ ,  $G$ ,  $E$  (рис. 3.13) твердості ( $HV$ ) та тріщиностійкості ( $K_{IC}$ ) та критерія П'ю ( $B/G$ ) (рис. 3.13). Оптимальні значення вказаних характеристик для підстановки у рівняння (3.1) наведено у табл. 3.4.

Таблиця 3.4 – Максимальні значення розрахованих механічних характеристик для карбідних фаз системи  $Nb-Ti-V-Mo-C$

Характеристика	Значення	Карбідна фаза
$B$ , ГПа	433.7	$(Ti,Mo)C$
$G$ , ГПа	254.3	$(Nb,Ti,Mo)C$
$E$ , ГПа	633.8	$(Nb,Ti,Mo)C$
$HV$ , ГПа	35.8	$(Ti,V)C$
$K_{IC}$ , МПа $\times$ м <sup>1/2</sup>	6.82	$(Ti,Mo)C$

Результати розрахунку узагальнених параметрів оптимізації за формулою (3.1) показали, що найбільш сприятливою комбінацією механічних властивостей (параметри оптимізації мають значення найближчі до 0) характеризуються карбідні фази  $(Ti,Mo)C$ ,  $(Ti,Nb)C$  та потрійний карбід на їх основі  $(Nb,Ti,Mo)C$

(рис. 3.24). При цьому фаза  $(Nb,Ti,Mo)C$  поряд із найнижчим значенням  $Y_{Mec}$ , характеризується найвищими модулями  $G$  та  $E$ , які тісно корелюють із абразивною зносотривкістю за даними [200].

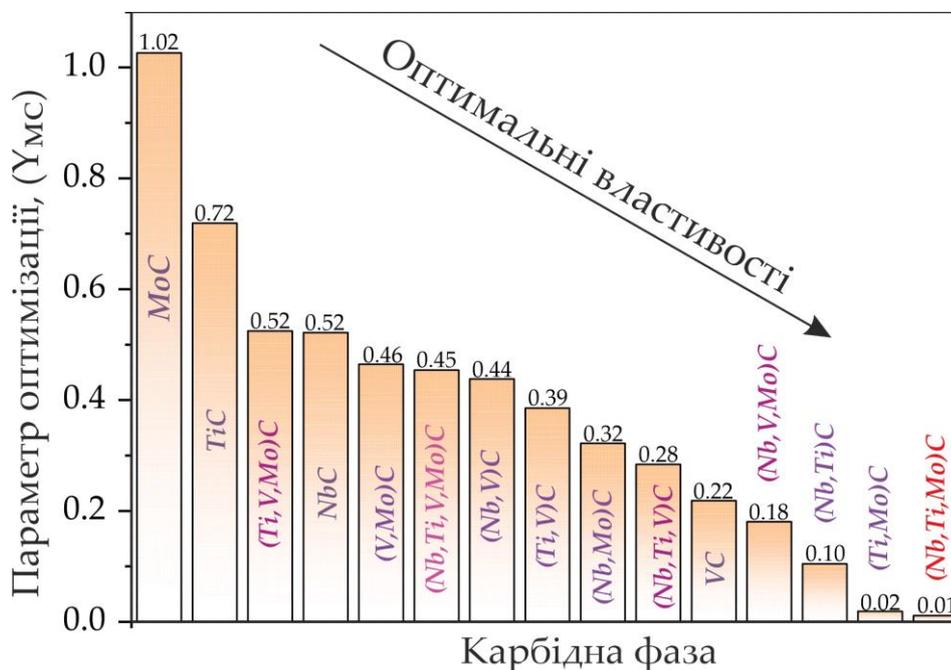


Рисунок 3.24 – Значення узагальнених параметрів оптимізації для карбідних фаз системи  $Nb-Ti-V-Mo-C$ , визначених на основі механічних властивостей

### 3.4 Електронна структура та властивості боридних фаз типу $Mo_2MB_2$ ( $M=Fe, Mn$ ) за результатами *ab initio* розрахунків

#### 3.4.1 Порівняльний аналіз електронної структури тетрагональних боридів $Mo_2FeB_2$ та $Mo_2MnB_2$

Для проведення порівняльного аналізу потрійних боридів  $Mo_2FeB_2$  та  $Mo_2MnB_2$  (рис. 3.25, а) як потенційних армівних фаз для високомаргацевої сталі їх електронна структура була визначена шляхом повноелектронних розрахунків із використанням модуля *BAND* [201] програмного комплексу *Amsterdam Modelling Suite (AMS)* з використанням методики лінійної комбінації атомних орбіталей (*LCAO*) та базисних функцій типу Слейтера з три- $\zeta$  поляризованим орбітальним базисним набором (*TZP*). Сітка для розбиття першої зони Бріллюена

(рис. 3.25, б) була вибрана як  $5 \times 5 \times 9$ , інші налаштування були встановлені згідно з числовою точністю «*Good*», а розрахунки було проведено із урахуванням спінової поляризації для феромагнітного стану.

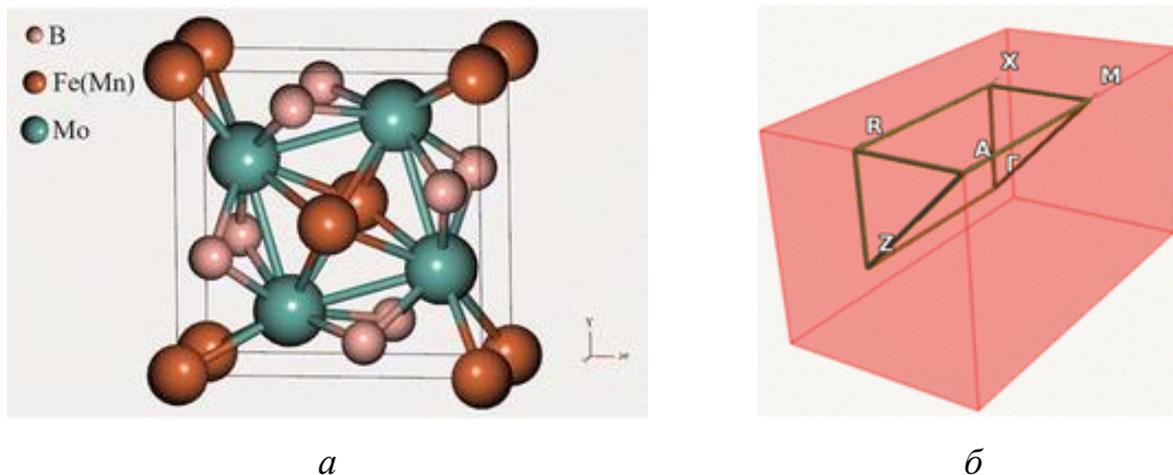
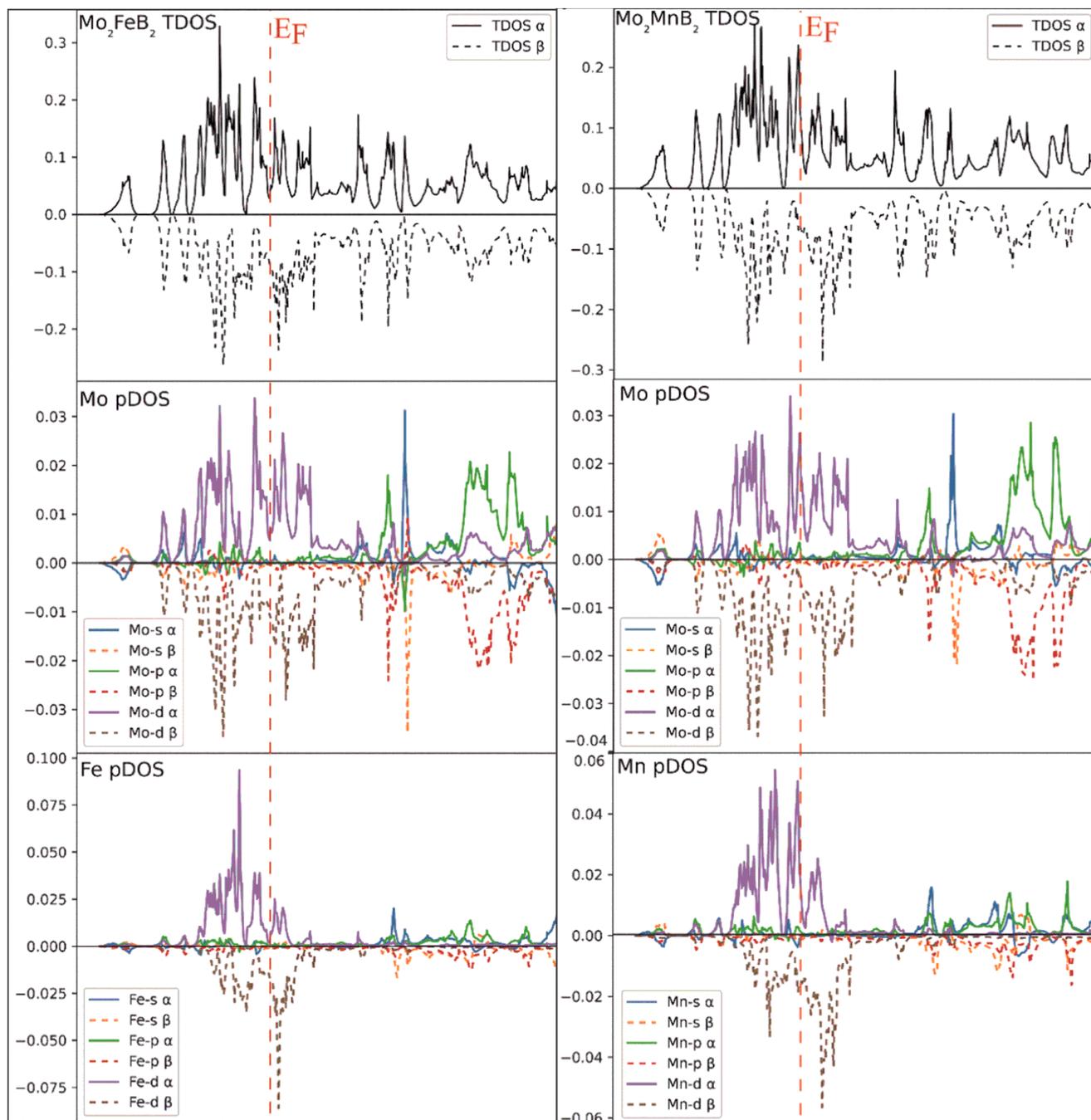


Рисунок 3.25 – Кристалічна структура тетрагональних боридів  $Mo_2FeB_2$  та  $Mo_2MnB_2$  (*a*) та відповідна зона Бріллюена з точками високої симетрії (*б*)

Електронна структура  $Mo_2FeB_2$  та  $Mo_2MnB_2$  була оцінена шляхом розрахунку повної (*TDOS*) та парціальної (*pDOS*) (за вкладом кожного елементу) густини електронних станів (рис. 3.26). Обидві сполуки є металевими, оскільки на рівні енергії Фермі ( $E_F$ ) відсутня енергетична щілина. Це пов'язано з утворенням піків біля  $E_F$  у діапазоні від 0 до -2 еВ, які в основному складаються з *d*-станів металевих атомів. Вони забезпечують металевий зв'язок між парами атомів *Fe–Mo* та *Mn–Mo*. Одночасно *TDOS* на рівні  $E_F$  відносно вища для  $Mo_2MnB_2$ , що вказує на більш виразні металеві властивості та електропровідність цієї сполуки. У обох випадках є високі піки *TDOS* нижче  $E_F$ , розташовані між -2 та -7 еВ та складаються з *p*-станів бору та *d*-станів атомів металу, що відповідає *pd* гібридизації та утворенню ковалентних зв'язків між парами *Fe–B*, *Mn–B* та *Mo–B*. В області низьких енергій, що відповідають енергії приблизно -10 еВ, є пік *TDOS*, який виникає в результаті накладання *s*- та *p*-станів та призводить до *sp* гібридизації, характерної для ковалентних зв'язків між атомами бору. Також для  $Mo_2FeB_2$  та  $Mo_2MnB_2$  спостерігаються піки, пов'язані з антизв'язуючою

взаємодією  $p$ -станів  $B$  та  $Mo$  над рівнем Фермі ( $E_F$ ) в діапазоні енергій від 12 до 20 еВ. Ці піки розташовані біля рівня Фермі та складаються з  $d$ -станів металевих атомів, що і надають боридам металоподібних властивостей.



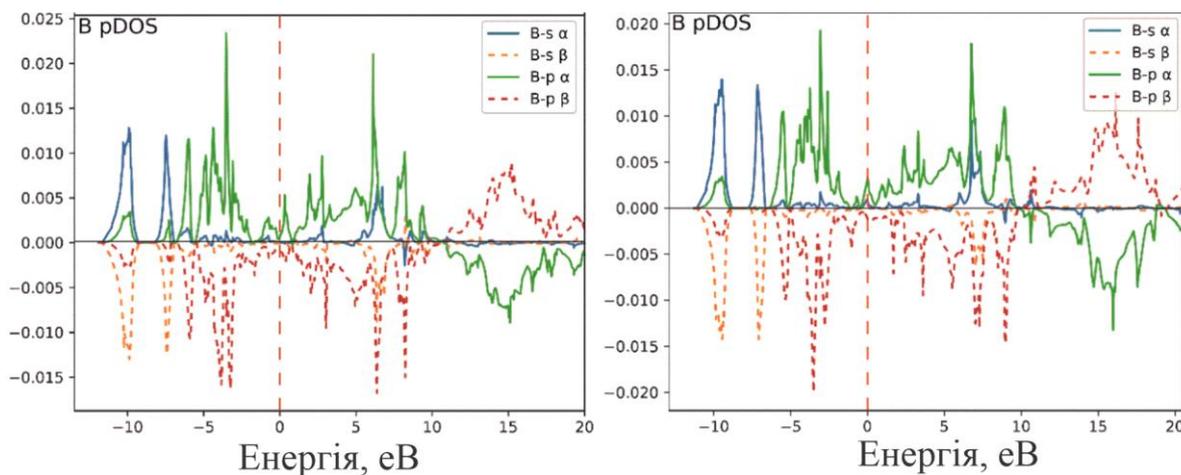


Рисунок 3.26 – Розраховані  $DOS$  та  $pDOS$  для  $Mo_2FeB_2$  (а) та  $Mo_2MnB_2$  (б).

На наступному етапі аналізу електронних властивостей  $Mo_2MnB_2$  та  $Mo_2FeB_2$  було проведено розрахунки їх поверхонь Фермі ( $FS$ ) та зонної будови (рис. 3.27). Розраховані топології  $FS$  показують, що обидві сполуки мають схожі витягнуті  $FS$  вздовж напрямку  $\Gamma Z$ , що вказує на анізотропію переносу заряду у обох випадках. Деяка різниця у топології, пов'язані з більш закритою формою  $FS$  для  $Mo_2MnB_2$  порівняно з  $Mo_2FeB_2$ , можуть свідчити про те, що у  $Mo_2MnB_2$  проявляється сильніший вплив електрон-електронних кореляційних ефектів, що забезпечують вищу електропровідність. Аналіз кривизни  $FS$  показує, що в  $Mo_2FeB_2$  співіснують електронна та діркова провідність, тоді як у випадку  $Mo_2MnB_2$  домінує електронна провідність. Розраховані результати зонної структури  $Mo_2MnB_2$  та  $Mo_2FeB_2$  показують, що у обох випадках валентні та провідні зони з домінуючими  $d$ -станами перекриваються на рівні Фермі. Для нижчих енергій (від -2 eV до -7 eV) існують зони, сформовані комбінаціями домінуючих  $p$ -станів і  $d$ -станів, а також  $s$ -станів та  $p$ -станів в діапазоні від -9 eV до -11 eV. Дисперсійні криві енергій у зоні провідності, одразу над  $E_F$ , виникають через вклад  $d$ -станів, а на вищих енергіях (від 3 eV до 20 eV) домінуючими станами є  $s$ -стани та  $p$ -стани із незначною домінацією  $d$ -електронів. За розрахунками  $TDOS$ ,  $pDOS$ , а також зонної будови можна зробити висновок, що

бориди  $Mo_2MnB_2$  та  $Mo_2FeB_2$  мають гомеоплярні зв'язки  $B-B$ , гетероплярні зв'язки  $B-Mo$ ,  $B-Fe(Mn)$  та металеві зв'язки між  $Mo$ ,  $Fe$  та  $Mn$ .

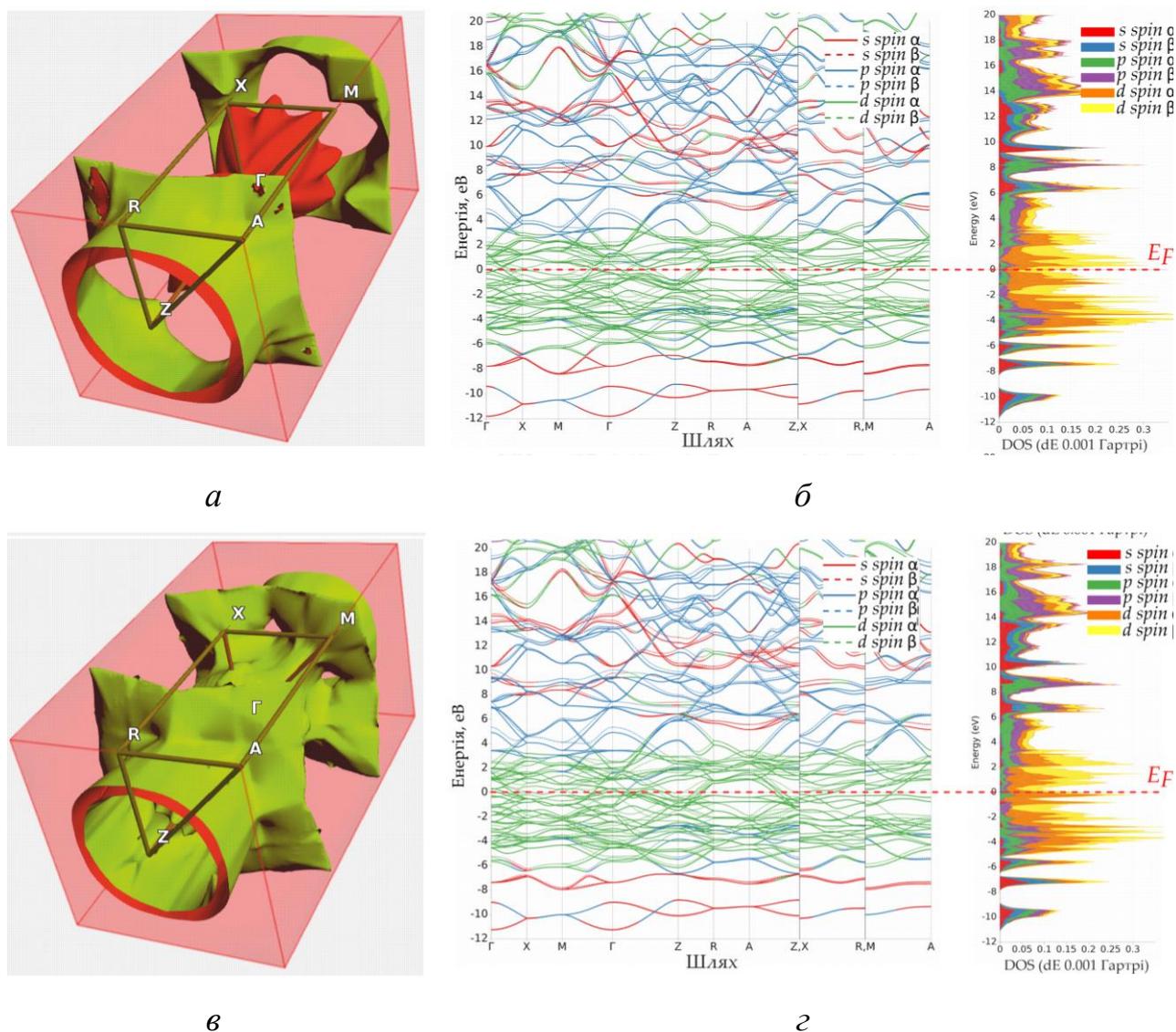


Рисунок 3.27 – Розраховані  $FS$  (а,в), зонна структура та відповідна  $pDOS$  для орбіталей (б, г) для  $Mo_2FeB_2$  (а,б) та  $Mo_2MnB_2$  (в,г).

Для уточнення характеристик міжатомного зв'язку в сполуках  $Mo_2MnB_2$  та  $Mo_2FeB_2$  була проведена розрахунок полів із представленням їх у вигляді «карт» для повної електронної густини ( $\rho$ ), функції локалізації електронів ( $ELF$ ) та зведеного градієнта електронної густини ( $RDG$ ) у кристалографічних площинах (001), що містять атоми  $Fe$  або  $Mn$  та  $B$  (рис. 3.28). Розраховані поля для обох боридних фаз мають спільні характеристики, зокрема «карти» густини

електронів ( $\rho$ ) показують збільшені значення густини між парами  $B-B$  та  $Fe(Mn)-B$ , які відповідають відносно високим значенням  $ELF$ . Найвищі значення  $ELF$  від 0.6 до 0.7 (типові для ковалентного зв'язку) спостерігаються між найближчими атомами бору та навколо ядер  $Fe$ , у напрямку атомів бору. Значення щільності заряду та  $ELF$  є низькими у напрямках між атомами металу, з типовими значеннями в діапазоні від 0.2 до 0.3, які є типовими для металевого зв'язку. Розрахований параметр  $RDG$  є ефективним індикатором наявності ковалентних зв'язків, оскільки він вказує на області високої стійкості електронних хмар, де значеннями  $RDG$  є низькими. Зокрема, для  $Mo_2MnB_2$  та  $Mo_2FeB_2$  області з найменшими значеннями  $RDG$  знаходяться між парами  $B-B$ ,  $Fe(Mn)-B$  та  $Fe(Mn)-Fe(Mn)$ , які відповідають усім типам зв'язку, що були визначені за результатами розрахунків  $pDOS$  та аналізу зонної будови.

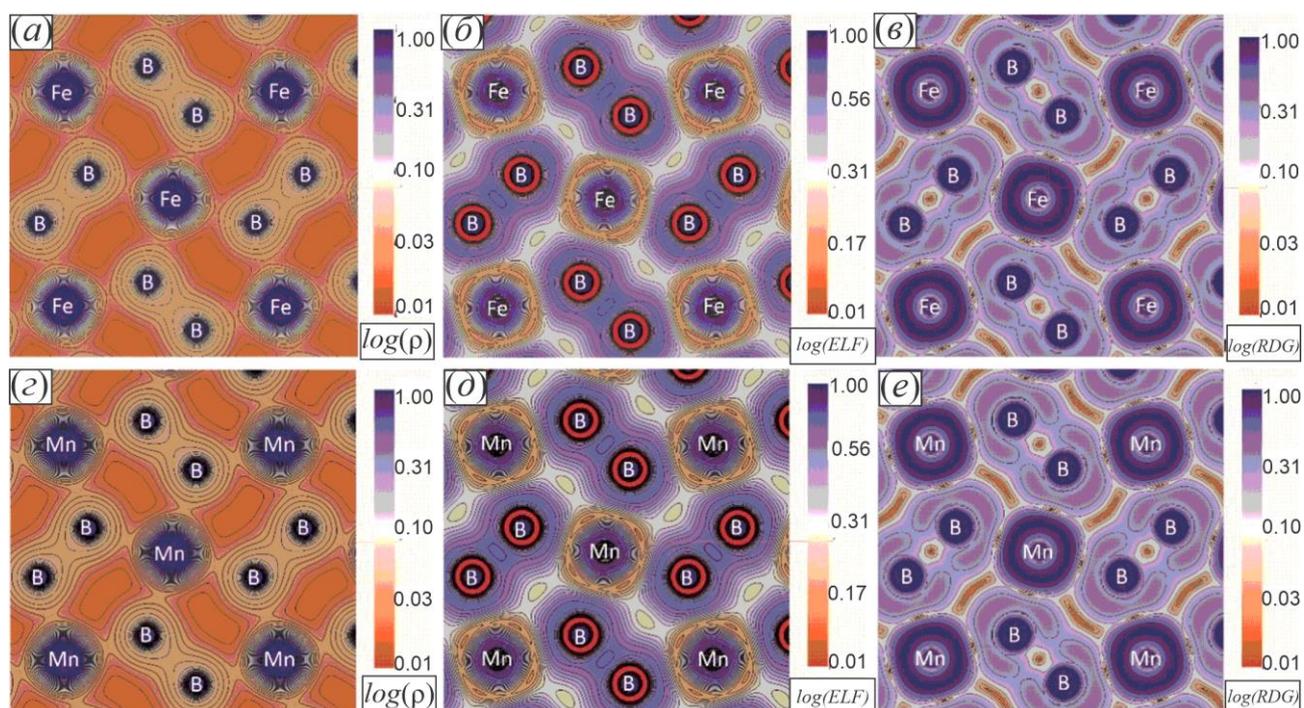


Рисунок 3.28 – Поля характеристик електронної структури, розраховані у площині (001): електронна густина ( $\rho$ ) (а, б), функція локалізації електронів ( $ELF$ ) (б, д) та зведений градієнт електронної густини  $RDG$  (в, е) для  $Mo_2FeB_2$  (а, б, в) та  $Mo_2MnB_2$  (г, д, е).

Базуючись на результатах аналізу електронної структури, які свідчать про принципову можливість формування ряду твердих розчинів шляхом заміни атомів *Fe* на *Mn* у відповідній підгратці. Для армівних фаз на основі тетрагональних боридів, представлених сполуками формульного складу  $Mo_2MB_2$  ( $M=Fe, Mn$ ) або їх різні співвідношення були задані в рамках методики *VCA*. Визначення тензора пружних констант було проведено із використанням коду *VASP*. Розрахунок проводився для сполук у феромагнітному стані (поляризацію спінів було задано початковим магнітним моментом рівним 1 магнетону Бора). Визначення пружного тензора та оптимізація геометрії проводилось одночасно (команда *IBRION* = 6) шляхом послідовного обчислення похідних другого порядку повної енергії кристалічної системи по відношенню до положень іонів із використанням підходу скінчених різниць. Оптимізація вважалась завершеною за умови, коли різниця енергій на послідовних ітераціях не перевищувала величину  $10^{-6}$  еВ. Енергія відсікання була встановлена на рівні 520 еВ. Паралельно із цим визначення компонентів пружного тензора було проведено методом *CE* для кластерів, що імітують часткові випадки неупорядкованих твердих розчинів, згенерованих із використання коду *ATAT* та представлення твердого розчину відповідно до *CEF* моделі виду:  $(:Fe,Mn:)_0.2^I (:Mo:)_{0.4}^{II} (:B:)_{0.4}^{III}$  де символом «:» позначено тип підграток а верхнім індексом її порядковий номер. Для аналізу було використано 121 кластер, згенерований за допомогою коду *MAPS* [24], для моделювання різних конфігурацій неупорядкованих твердих розчинів з різними співвідношеннями *Fe* та *Mn*. Результати енергетичного аналізу (рис. 3.29) показують, що певні структури з низьким вмістом *Mn* мають позитивні значення змішування енергії, що свідчить про їх низьку стабільність за умов розрахунку (0 K). З іншого боку, стабільні конфігурації відзначаються високою концентрацією розчиненого *Mn* (понад 50 ат. %).

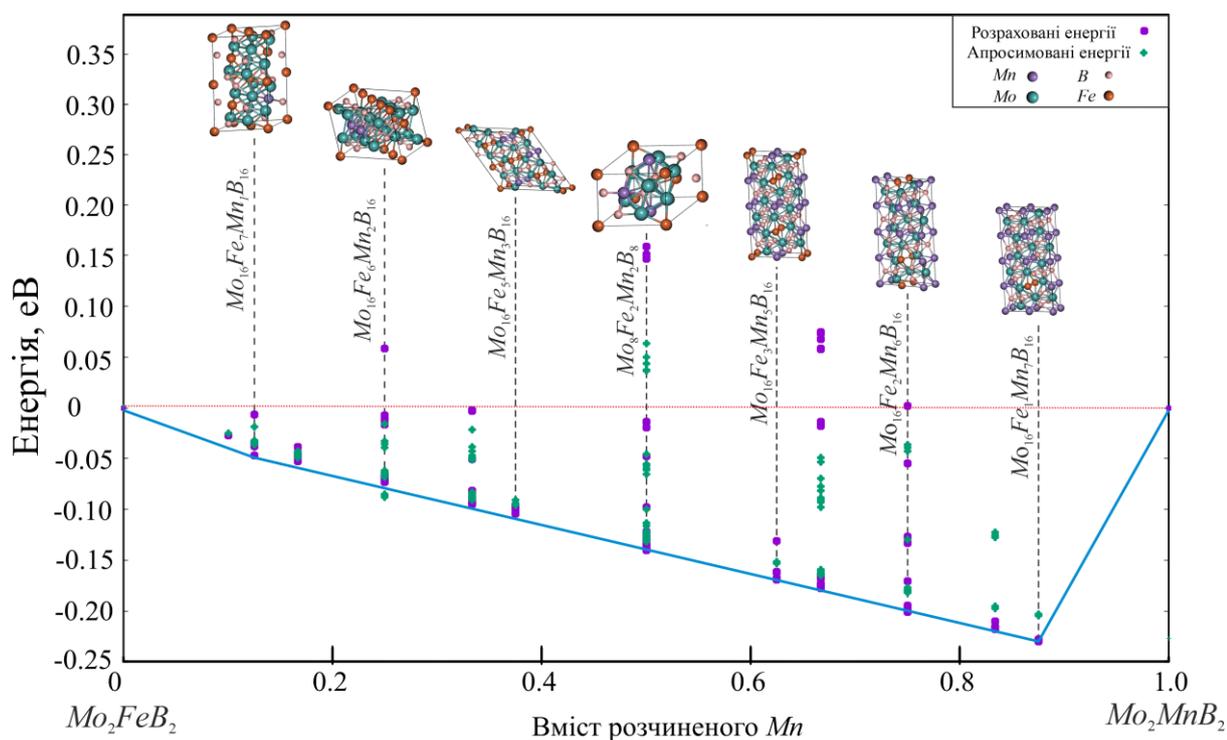


Рисунок 3.29 – Енергетичний аналіз кластерів, що імітують неупорядковані структури у системі  $Mo_2FeB_2-Mo_2MnB_2$

Для оцінки механічних властивостей гіпотетичних твердих розчинів  $Mo_2(Fe_{1-x}Mn_x)B_2$ , отриманих за допомогою аналізу методом *CE*, було проведено розрахунки механічних властивостей для найстабільніших кластерів (рис. 3.29) із зростаючим кроком  $x = 0.125$ . Розрахунки було проведено аналогічно до структур згенерованих за підходом *VCA*. Розраховані значення модулів пружності, а саме  $B$ ,  $G$  та  $E$ , отримані із використанням моделей *CE* та *VCA* наведені на рисунку 3.30. Порівняння розрахованих даних свідчить про достатньо високу відповідність між результатами, отриманими за різними методиками моделювання неупорядкованих твердих розчинів, які в обох випадках показують зростання модулів пружності по мірі збільшення частки  $Mn$ , розчиненого у  $Mo_2FeB_2$  до 0.50–0.75, а потім їх подальше зменшення. Враховуючи, що підхід *VCA* адекватно описує неупорядковані тверді розчини із близькими структурними та електронними характеристиками та незначними відхиленнями від правила Вегарда, відповідність між результатами *CE* та *VCA* підтверджує можливість формування стабільних твердих розчинів заміщення у

псевдобінарній системі  $Mo_2FeB_2-Mo_2MnB_2$ . Важливо зазначити, що всі проаналізовані структури, як  $CE$  кластери так і  $VCA$  моделі, відповідають критеріям механічної стійкості, розрахованим на основі пружних констант, відповідно до рівнянь (2.15) та (2.16).

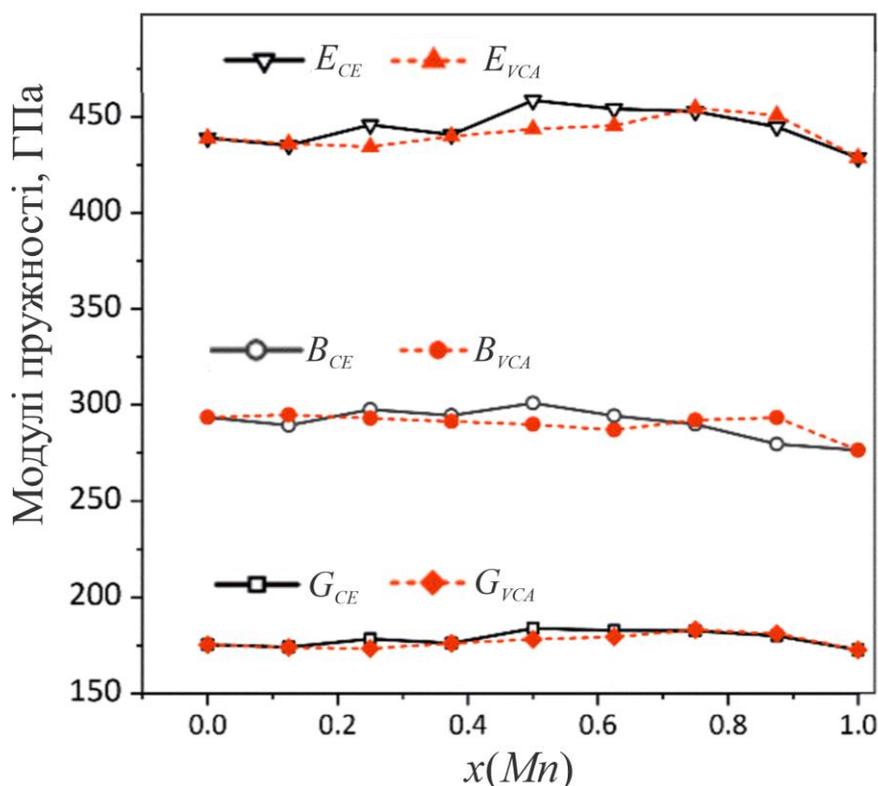


Рисунок 3.30 – Розраховані значення модулів пружності в твердих розчинах  $Mo_2(Fe_{1-x}Mn_x)B_2$

Розраховані модулі пружності для ряду твердих розчинів  $Mo_2(Fe_{1-x}Mn_x)B_2$  було використано для встановлення концентраційних залежностей твердості за Віккерсом ( $H_V$ ) (рис. 3.31), за допомогою різних методик, представлених підрозділі 2.2.3. Як видно із результатів розрахунку, значення  $H_V$ , розраховані для кластерів, згенерованих за підходом  $CE$ , є близькими до отриманих із використанням  $VCA$ . Разом із цим основні відмінності, виявлені між величинами, розрахованими за різними методиками, полягають у тому, що значення  $H_V^{Teter}$  та  $H_V^{Miao}$  є найвищими та знаходяться у діапазоні від 26 до 32 ГПа, тоді як значення  $H_V^{Chen}$ ,  $H_V^{Tian}$ , та  $H_V^{Mazhnik}$  є близькими та знаходяться у діапазоні від 17 до 22 ГПа.

Варто зазначити, що всі розраховані значення твердості, окрім  $H_V^{Mazhnik}$ , показують подібні тенденції: збільшення твердості при зростанні вмісту  $Mn$  в діапазоні до  $x = 0.75$  та подальше зменшення за  $x > 0.75$ .

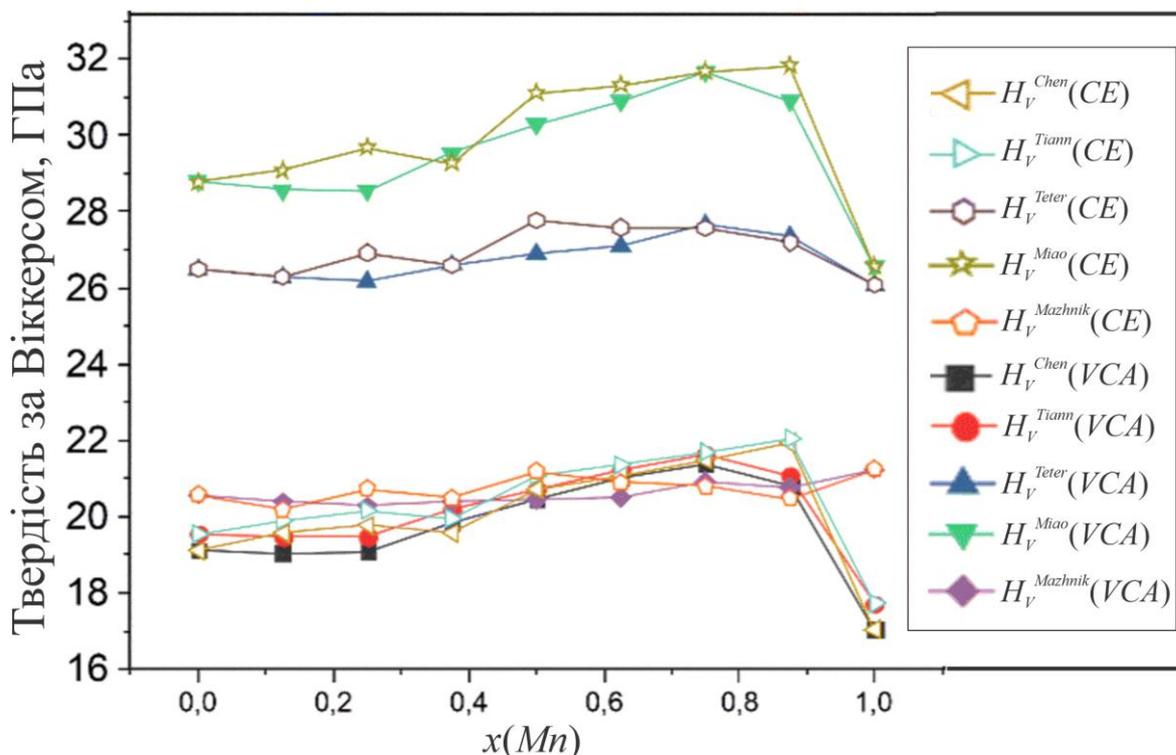


Рисунок 3.31 – Розраховані значення твердості за Віккерсом в твердих розчинах  $Mo_2(Fe_{1-x}Mn_x)B_2$

Між розрахованими механічними характеристиками та рівнями піків  $TDOS$ , які відповідають діапазонам енергій, пов'язаним з різними типами хімічного зв'язку спостерігається якісний кореляційний взаємозв'язок, який виявлено також у роботах [197] та [202] за результатами аналізу складних карбідних фаз за участю  $Ti$  та  $Zr$ . Для твердих розчинів  $Mo_2(Fe_{1-x}Mn_x)B_2$  значення  $TDOS$  розраховані методом  $VCA$  для діапазонів енергій, які відповідають різним типам міжатомного зв'язку знаходяться у кореляційному зв'язку із механічними властивостями. Зокрема, енергетичні діапазони, що відповідають  $pd$  гібридизації у парах  $Fe(Mn)-B$  (діапазон  $R1$ , рис. 3.32) і  $Mo-B$  ( $R2$ , рис. 3.32), а також  $sp$  гібридизації для пар  $B-B$  ( $R3$ , рис. 3.32), показують аналогічний зсув в область вищих енергій при зростанні частки розчиненого  $Mn$  до  $\sim 0.75$ . При цьому,

особливо чітко дана тенденція проявляється для діапазонів, які відповідають зв'язкам  $Mo-B$ .

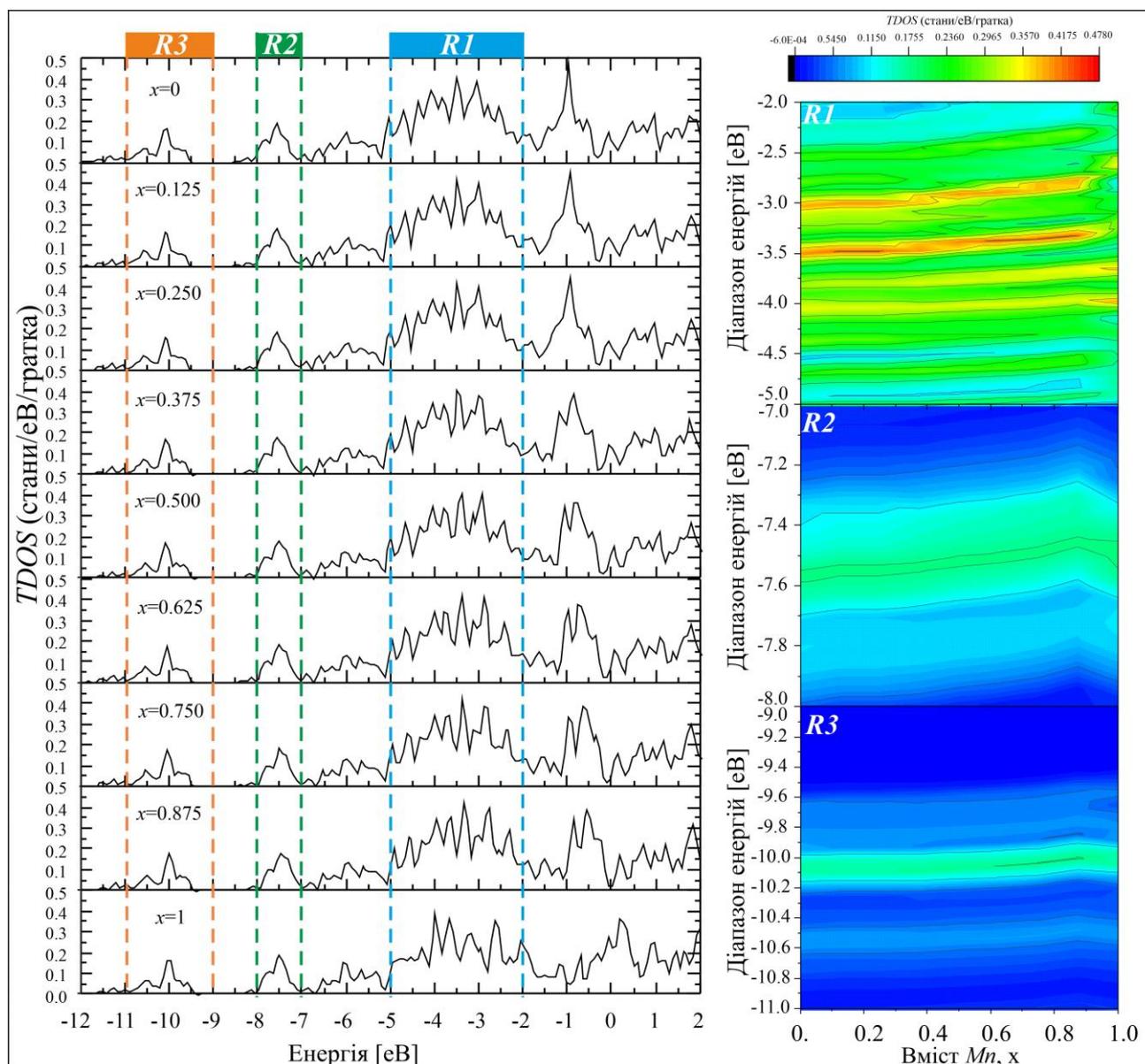


Рисунок 3.32 – Повні густини станів твердих розчинів  $Mo_2(Fe_{1-x}Mn_x)B_2$ , розраховані із використанням підходу VCA для різного вмісту  $Mn$  ( $x$ ).

### 3.5 Висновки до розділу 3

1. На основі експериментальних досліджень проведених із використанням месбауерівської спектроскопії у поєднанні із рентгенівським фазовим аналізом було запропоновано модель кристалічної структури марганцевого аустеніту у вигляді надгратки, яка містить 33 атоми та відповідає формулі  $C_1Fe_{24}Mn_8$ , де атом вуглецю розташований у центральній октаедричній порі, а атоми  $Mn$  розташовані симетрично нього у другій координаційній сфері.

2. Шляхом *ab initio* моделювання в рамках *DFT* та порівняльного аналізу із експериментальними даними показано, що для марганцевого аустеніту характерне антиферомагнітне упорядкування. Це дозволило теоретично визначити значення модулів пружності ( $B$ ,  $G$  та  $E$ ) для аустеніту різного складу та встановити, що одночасне розчинення  $C$  та  $Mn$  в  $\gamma$ -залізі дозволяє забезпечити суттєве збільшення модулів  $B$  та  $G$  на 80 та 25 ГПа, відповідно при збереженні рівня пластичності, визначеного за критерієм  $B/G$ .

3. За результатами порівняльного теоретичного структури, стабільності та механічних властивостей аналізу 15 карбідних  $Ti-Nb-Mo-V-C$  із використанням поєднання методів *DFT* та *VCA* було встановлено, що за узагальненим параметром оптимізації найбільш сприятливою комбінацією властивостей для розроблення зносоударотриких сплавів характеризується карбідна фаза формульного складу близького до  $Nb_{0.3}Ti_{0.3}Mo_{0.3}C$ .

4. За результатами *ab initio* розрахунків кристалічної та електронної структури потрійних боридів  $Mo_2FeB_2$  та  $Mo_2MnB_2$  було встановлено, що вони характеризуються близькими структурними параметрами та електронною будовою, що дозволило використати методи *SQS* та *VCA* для моделювання неупорядкованих розчинів  $Mo_2(Fe_xMn_{1-x})B_2$  та встановити, що розчинення  $Mn$  у сполучі  $Mo_2FeB_2$  дозволяє підвищити значення усіх пружних модулів та теоретично розрахованої твердості на  $\sim 10\%$ .

## РОЗДІЛ 4

### ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ СПЛАВІВ ДЛЯ НАПЛАВЛЕННЯ СИСТЕМИ «ВИСОКОМАРГАНЦЕВА СТАЛЬ-ТУГОПЛАВКІ СПОЛУКИ»

4.1 Алгоритми розрахунку і вибір термодинамічних моделей фаз та їх параметрів

Алгоритми термодинамічного аналізу, адаптовані для реалізації у програмних засобах *Thermo-Calc* та *OpenCalphad* описано у роботах Бйорна Сандмана (*Bo Sundman*) [203,204] та у документації до коду *OpenCalphad*. В їх основі лежить твердження, що рівновага системи за даних конкретних умов (температура, концентрації компонентів та тиску) досягається за умови мінімального значення енергії Гіббса системи  $G_c(T, N_A^c, P)$ . Величина енергії Гіббса системи у свою пов'язана із енергіями складових фаз співвідношенням:

$$G_c(T, N_A^c, P) = \sum_{\varphi} N^{\varphi} \times G^{\varphi}(T, y_i^l, P), \quad (4.1)$$

де  $G^{\varphi}(T, y_i^l, P)$  – молярна енергія Гіббса формульної одиниці фази  $\varphi$ , залежно від температури, тиску та вмісту  $i$ -того складового у підґратці  $l$ ,  $N^{\varphi}$  – кількість фази  $\varphi$ ,  $N_A^c$  – вміст компоненту  $A$  у системі. Вміст компоненту  $A$  у фазі  $\varphi$  відповідно до моделі *CEF* [32] буде становити :

$$N_A^{\varphi} = \sum_l a_l \sum_i b_{iA} y_i^l, \quad (4.2)$$

де  $b_{iA}$  – стехіометричний фактор компоненту  $A$  у складовому фази  $i$ ,  $a_l$  – число положень, які можуть бути зайняті атомами (вакансіями) у підґратці  $l$ . У цьому випадку мольна частка компоненту  $A$  у фазі  $\varphi$  може бути розрахована за формулою:

$$x_A^{\varphi} = \frac{N_A^{\varphi}}{\sum_B N_B^{\varphi}}, \quad (4.3)$$

де  $\sum_B N_B^{\varphi}$  – загальна кількість компонентів у фазі  $\varphi$ . Таким чином, користуючись рівнянням (4.3), вміст компоненту у системі для підстановки у рівняння (4.2) буде визначатись як :

$$N_A^c = \sum_{\varphi} N_A^{\varphi} N^{\varphi} \quad (4.4)$$

Основний підхід, запропонований у роботі [155] для здійснення процедури мінімізації полягає у використанні множників Лагранжа для пошуку глобального мінімуму. За постійних  $T$ ,  $N_A^c$  та  $P$ , функція Лагранжа для енергії Гіббса системи (4.1) набуде вигляду :

$$L = G + \sum_A (N_A^c - \sum_{\varphi} N_A^{\varphi} N^{\varphi}) \mu_A + \sum_{\varphi} \sum_l \eta_l^{\varphi} (\sum_i y_i^{l\varphi} - 1), \quad (4.5)$$

де множниками Лагранжа є хімічний потенціал ( $\mu_A$ ) та коефіцієнт  $\eta_l^{\varphi}$ . Відповідно до даної методики мінімізації екстремум функції  $L$ , буде досягнуто за виконання умов рівності її похідних (по  $N^{\varphi}$  та  $y_i^{l\varphi}$ ) нулю. Тому, у результаті диференціювання функції  $L$  отримуємо:

$$\frac{\partial L}{\partial N^{\varphi}} = G^{\varphi} - \sum_A N_A^{\varphi} \mu_A = 0 \quad (4.6)$$

та

$$\frac{\partial L}{\partial y_i^{l\varphi}} = N^{\varphi} \frac{\partial G^{\varphi}}{\partial y_i^{l\varphi}} - N^{\varphi} \sum_A \mu_A \frac{\partial N_A^{\varphi}}{\partial y_i^{l\varphi}} - \eta_l^{\varphi} = 0. \quad (4.7)$$

Важливим прийомом використаємо у роботі [155] для математичної інтерпретації залежності енергії Гіббса є представлення члена  $\frac{\partial G^{\varphi}}{\partial y_i^{l\varphi}}$  у вигляді ряду Тейлора із використанням температури, тиску та вмісту компонентів, яке приводить до виразу:

$$\frac{\partial G^{\varphi}}{\partial y_i^{l\varphi}} = \left( \frac{\partial G^{\varphi}}{\partial y_i^{l\varphi}} \right) + \left( \frac{\partial^2 G^{\varphi}}{\partial y_i^{l\varphi} \partial T} \right) dT + \left( \frac{\partial^2 G^{\varphi}}{\partial y_i^{l\varphi} \partial P} \right) dP + \sum_j \sum_t \left( \frac{\partial^2 G^{\varphi}}{\partial y_{is} \partial y_{jt}} \right) dy_{jt}^{\varphi} = 0, \quad (4.8)$$

де останній член у правій частині  $\sum_j \sum_t \left( \frac{\partial^2 G^{\varphi}}{\partial y_{is} \partial y_{jt}} \right) dy_{jt}^{\varphi}$ , представляє собою суми за усіма компонентами  $j$  та усіма підгранками. Підстановка рівняння (4.8) у рівняння (4.7) та застосування математичних перетворень із використанням методу скінчених різниць дозволяє отримати систему рівнянь, яка встановлює взаємозв'язок між зміною складу фази  $\varphi$  та змінами температури, тиску і хімічного потенціалу:

$$\sum_j \sum_t \left( \frac{\partial^2 G^\varphi}{\partial y_i^{l\varphi} \partial y_{jt}} \right) \Delta y_{jt}^\varphi - \frac{\eta_i^\varphi}{N^\varphi} \quad (4.9)$$

$$= \sum_A \mu_A \frac{\partial M_A^\alpha}{\partial y_i^{l\varphi}} - \left( \frac{\partial G^\varphi}{\partial y_i^{l\varphi}} \right) - \left( \frac{\partial^2 G^\varphi}{\partial y_i^{l\varphi} \partial T} \right) \Delta T - \left( \frac{\partial^2 G^\varphi}{\partial y_i^{l\varphi} \partial P} \right) \Delta P.$$

Даний вираз (4.9) може бути представлений у матричному записі для окремо взятих випадків, наприклад сталого тиску, заданій кількості підґраток та компонентів і т. д. Його імплементація у вигляді алгоритмів програмного коду є основою для розрахунків фазової рівноваги із використанням засобів *Themo-Calc* та *OpenCalphad*.

Аналіз рівняння (4.9) показує, що визначальним параметром загального алгоритму для встановлення фазової рівноваги є енергія Гіббса кожної із ймовірних «конкуруючих» фаз багатокомпонентної системи –  $G^\varphi$ . У загальному випадку енергія  $G^\varphi$  може бути представлена, як сума 4-ох складових енергій відповідно до рівняння :

$$G^\varphi = {}^{ref}G^\varphi + {}^{id}G^\varphi + {}^{ex}G^\varphi + {}^{mag}G^\varphi, \quad (4.10)$$

де  ${}^{ref}G^\varphi$  – енергія фази, розрахована відносно стандартного стану елементів

$${}^{ref}G^\varphi = \sum_i ({}^{ref}G_i^\varphi - {}^{SER}H_i) x_i, \quad (4.11)$$

де  ${}^{ref}G_i^\varphi$  – молярна енергія Гіббса елемента  $i$  у кристалічній структурі, що відповідає фазі  $\varphi$ , по відношенню до стандартного стану даного елемента ( $SER$ ),  ${}^{SER}H_i$  – молярна ентальпія елемента  $i$  у його стандартному стані (за температури 298.15 K). Відповідно до запису апроксимації, прийнятої *SGTE (Scientific Group Thermodata Europe)* [205] для чистого немагнітного елемента становить:

$${}^{ref}G_i^\varphi - {}^{SER}H_i = A + BT + CT \ln(T) + DT^2 + ET^3 + FT^7 + IT^{-1} + JT^{-9}. \quad (4.12)$$

Складова  ${}^{id}G^\varphi$  у рівнянні (4.10) є ізобарно-ізотермічним потенціалом або енергією Гіббса змішування за припущення формування ідеального розчину, яка залежить лише від концентрації компонентів ( $x_i$ ) та становить:

$${}^{id}G^\varphi = RT \sum_i x_i \ln(x_i). \quad (4.13)$$

$^{ex}G^\varphi$  у рівнянні (4.10) представляє собою надлишкову енергію змішування, яка виражається через взаємодію компонентів у підгратках у подвійних та потрійних комбінаціях. Її значення, у загальному випадку розраховується із використанням поліномів Редліха-Кістера [206] за формулою :

$$^{ex}G^\varphi = ^{ex}_2G^\varphi + ^{ex}_3G^\varphi = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i x_j \sum_v ^v L_{i,j}^\varphi(T) (x_i - x_j)^v +$$

$$+ \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=i+1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n x_i x_j x_k \left( x_i {}^i L_{i,j,k}^\varphi(T) + x_j {}^j L_{i,j,k}^\varphi(T) + x_k {}^k L_{i,j,k}^\varphi(T) \right), \quad (4.14)$$

де  ${}^v L^\varphi(T)$  – емпіричні коефіцієнти, які визначають рівень та характер взаємодії між компонентами, які було апроксимовано функціями:

$${}^v L^\varphi(T) = a + bT, \quad (4.15)$$

де  $a$  та  $b$  коефіцієнти, які отримували за результатами оптимізації параметрів, отриманих на основі експериментальних даних та шляхом *ab initio* розрахунків.

Складова  $^{mag}G^\varphi$  у рівнянні (4.10), враховує вплив магнітного упорядкування на енергію кристалічної системи. За наявності *Fe* у підгратці конденсованої фази, значення магнітного вкладу розраховувалось відповідно до методики [207] за формулою:

$$^{mag}G^\varphi = RTf(\tau) \ln(\beta(x) + 1), \quad (4.16)$$

де  $\beta$  – середній магнітний момент на моль атомів,  $\mu_B$ ;  $\tau$  – відношення  $\frac{T}{T_c}$  ( $T_c$  – критична температура для магнітного упорядкування).

Вибір моделей фаз для опису  $G^\varphi$  для кожного випадку було здійснено із урахуванням їх кристалічної будови та розбиття на підгратки в рамках *CEF* [32]. Так для моделювання розплаву було використано модель із одною підграткою, відповідно до якої, наприклад, енергія Гіббса розплаву марганцевого аустеніту (*Fe-Mn-C*), легованого металевим компонентом *Me* становила:

$$G^\varphi = {}^{ref}G_{Fe}^{Liq} x_{Fe} + {}^{ref}G_{Mn}^{Liq} x_{Mn} + {}^{ref}G_{Me}^{Liq} x_{Me} + {}^{ref}G_C^{Liq} x_C +$$

$$RT(x_{Fe} \ln(x_{Fe}) + x_{Mn} \ln(x_{Mn}) + x_{Me} \ln(x_{Me}) + x_C \ln(x_C)) + ^{ex}G^{Liq}, \quad (4.17)$$

де

$$\begin{aligned}
ex G^{Liq} = & x_{Fe}x_{Mn}L_{Fe,Mn}^{Liq} + x_{Fe}x_{Me}L_{Fe,Me}^{Liq} + x_{Fe}x_C L_{Fe,C}^{Liq} \\
& + x_{Mn}x_{Me}L_{Mn,Me}^{Liq} + x_{Mn}x_C L_{Mn,C}^{Liq} + x_{Me}x_C L_{Me,C}^{Liq} \\
& + x_{Fe}x_{Mn}x_{Me}L_{Fe,Mn,Me}^{Liq} + x_{Fe}x_{Mn}x_C L_{Fe,Mn,C}^{Liq} \\
& + x_{Fe}x_{Me}x_C L_{Fe,Me,C}^{Liq} + x_{Me}x_{Mn}x_C L_{Me,Mn,C}^{Liq}.
\end{aligned} \tag{4.18}$$

Тверді розчини впровадження  $C$  та  $B$  у металах, такі як аустеніт, ферит і т. п., а також типові фази впровадження на основі тугоплавких металів (карбіди типу  $MeC$ , бориди типу  $MeB_2$  і т. п.) моделювались як фази із двома підгратками, одна із яких заповнена металевими атомами, а інша атомами  $C$  (або  $B$  та  $C$ ) та вакансіями ( $Va$ ). Наприклад, енергія Гіббса марганцевого аустеніту розраховувалась на моль формульної одиниці за формулою:

$$\begin{aligned}
G^{Аустеніт} = & \sum_i x_i ({}^{ref}G_{i:C}^{Аустеніт} x_C + {}^{ref}G_{i:Va}^{Аустеніт} x_{Va}) + aRT \sum_i x_i \ln x_i \\
& + cRT(x_C \ln x_C + x_{Va} \ln x_{Va}) + ex G^{Аустеніт} + mag G^{Аустеніт},
\end{aligned} \tag{4.19}$$

де

$$\begin{aligned}
ex G^{Аустеніт} = & \sum_{i=1} \sum_{j=i+1} x_i x_j (x_C L_{i,j:C}^{Аустеніт} + x_{Va} L_{i,j:Va}^{Аустеніт}) \\
& + x_C x_{Va} \left( \sum_{i=1} x_i L_{i:C,Va}^{Аустеніт} + \sum_{i=1} \sum_{j=i+1} x_i x_j L_{i,j:C,Va}^{Аустеніт} \right) \\
& + x_{Fe} x_{Mn} x_{Me} (x_C L_{Fe,Mn,Me:C}^{Аустеніт} + x_{Va} L_{Fe,Mn,Me:Va}^{Аустеніт})
\end{aligned} \tag{4.20}$$

$i, j, k = Fe, Mn, Me$ .

Символ  $c$  у рівнянні (4.19) вказує на кількість позицій у кристалічній ґратці, таких як окта- та тетраедричні пори, що припадають на один металевий атом. Для ГЦК ґратки  $c = 1$ , ОЦК –  $c = 3$ , ГЦЗ –  $c = 0.5$ .  ${}^{ref}G_{i:Va}^{Аустеніт}$  – енергія  $i$  – того елемента із кристалічною структурою аналогічною до аустеніту (ГЦК) за умови, що 2-га підґратка заповнена вакансіями (приналежність атомів (вакансій) до даної підґратки розділено символом “:”). Відповідно  ${}^{ref}G_{i:C}^{Аустеніт}$  вказує на випадок, коли 2-га підґратка заповнена атомами вуглецю, тобто відповідає «чистій» карбідній фазі, яка для випадку аустенітної (ГЦК) структури

відповідає монокарбідам із структурою  $NaCl$  (просторова група  $Fm - 3m$ ), таким як  $TiC$ ,  $NbC$ ,  $VC$  та іншим. Різниця в ідентифікації між аустенітною та карбідними фазами задавалась командами у базі даних термодинамічних функцій через характерні концентрації компонентів у підґратках.

Стехіометричні карбідні (цементит,  $Me_7C_3$ ,  $Me_{23}C_6$ ,  $Me_6C$  та ін.) та боридні фази ( $MeB$ ,  $MeB_2$ ,  $Me_2B_3$ ,  $MeB_4$  та ін.), а також силіциди і т. п. моделювали у вигляді структур із 2-ма та більше надґратками без урахуванням вакансій. Наприклад, твердий розчин на основі потрійного бориду на основі сполуки  $Mo_2MB_2$  (де  $M=Fe$  та  $Mn$ ) із тетрагональною ґраткою (просторова група  $P4/mbm$ ), який формується у системі  $Fe-Mn-Mo-B-C$  моделювали як фазу, що містить три підґратки відповідно до схеми  $\{Fe, Mn\}^I_{0.2}\{Mo\}^{II}_{0.4}\{B\}^{III}_{0.4}$ , де верхній символ вказує на порядковий номер підґратки, а нижній відповідає стехіометричному коефіцієнту. Значення молярної енергії даної фази (позначеної як  $M_3B_2$ ) було записано як :

$$G^{M_3B_2} = x_{Fe}^I x_{Mo}^{II} {}^{ref}G_{Fe:Mo:B}^{M_3B_2} + x_{Mn}^I x_{Mo}^{II} {}^{ref}G_{Mn:Mo:B}^{M_3B_2} + 0.2RT(x_{Fe}^I \ln x_{Fe}^I + x_{Mn}^I \ln x_{Mn}^I) + 0.4RT x_{Mo}^{II} \ln x_{Mo}^{II} + {}^{ex}G^{M_3B_2} + {}^{mag}G^{M_3B_2}, \quad (4.21)$$

тут

$${}^{ex}G^{M_3B_2} = x_{Fe}^I x_{Mn}^I x_i^{II} L_{Fe,Mn:Mo:B}^{M_3B_2}. \quad (4.22)$$

У рівняннях (4.21) і (4.22)  $x_i^I$  та  $x_i^{II}$  вміст елементів у 1-й та 2-й «металевих» підґратках. Відповідно до рівняння (4.21) для розрахунку потрібним є дані для енергії Гіббса для двох тетрагональних боридних фаз :  $Mo_2FeB_2$ , та  $Mo_2MnB_2$ . Їх визначення проводили шляхом *ab initio* розрахунків із подальшою апроксимацією даних функціями виду:

$${}^{ref}G_{Fe:Mo:B}^{M_3B_2} = a_1 + b_1T + c_1T \ln T + 0.2 {}^{ref}G_{Fe}^{SER} + 0.4 {}^{ref}G_{Mo}^{SER} + 0.4 {}^{ref}G_B^{SER}, \quad (4.23)$$

$${}^{ref}G_{Mn:Mo:B}^{M_3B_2} = a_2 + b_2T + c_2T \ln T + 0.2 {}^{ref}G_{Mn}^{SER} + 0.4 {}^{ref}G_{Mo}^{SER} + 0.4 {}^{ref}G_B^{SER}, \quad (4.24)$$

де  ${}^{ref}G_i^{SER}$  температурні залежності енергій Гіббса чистих компонентів у стандартному стані (*SER*).

Інтерметалідні фази ( $\sigma$ -,  $\mu$ -, *R*-фази, фази Лавеса ( $\lambda$ ) та ін.) моделювались як фази із двома та більше підґратками, зайнятими металевими атомами стабільними у даних кристалографічних положеннях. Зокрема  $\sigma$ -фаза, що формується у системі *Fe-Mn-Ti-Nb-Mo-V-C-Si* була представлена структурою із трьома підґратками у вигляді  $\{ :Fe, Mn, Nb, V : \}_I^{10} \{ :Nb, V : \}_4^{II} \{ :Fe, Mn, Nb, V : \}_{16}^{III}$ , енергія Гіббса формульної одиниці якої описувалась як :

$$\begin{aligned}
 G^\sigma = & \sum_i \sum_j x_i^I x_{Nb}^{II} x_j^{III} {}^{ref}G_{i:Nb:j}^\sigma + \sum_i \sum_j x_i^I x_V^{II} x_j^{III} {}^{ref}G_{i:V:j}^\sigma \\
 & + 10RT \sum_i x_i^I \ln x_i^I + 4RT \sum_k x_k^{II} \ln x_k^{II} + 16RT \sum_j x_j^{III} \ln x_j^{III} \\
 & + \sum_i \sum_j \sum_k x_i^I x_{Nb}^{II} x_j^{III} x_k^{III} L_{i:Nb:j,k}^\sigma + \sum_i \sum_l \sum_j x_i^I x_l^I x_V^{II} x_j^{III} L_{i,l:V:j}^\sigma, \\
 & i, j, l, k = Fe, Mn, Nb, V \text{ за умови } i \neq j \neq l \neq k.
 \end{aligned} \tag{4.25}$$

Перелік усіх “конкуруючих” фаз та їх моделей, для яких проводився розрахунок енергії Гіббса за рівняннями (4.17 – 4.25) у межах систем легування сплавів для наплавлення *Fe-Mn-Ti-Nb-Mo-V-C-Si* та *Fe-Mn-Mo-B-C*, наведено у табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Характеристика “конкуруючих” фаз систем легування *Fe-Mn-Ti-Nb-Mo-V-C-Si* та *Fe-Mn-Mo-B-C*

№	Модель (відповідно до CEF)	Позначення	Структура	Характеристика типових стабільних фаз
1	$\{ :Fe, Mn, Ti, Nb, Mo, V, C, Si : \}_I^I$	LIQUID	-	Розплав
2	$\{ :Fe, Mn, Ti, Nb, Mo, V, Si : \}_I^I \{ :C, Va : \}_I^{II}$	FCC_A1	ГЦК (FCC), $cF4, cF8; Fm\bar{3}m$	Надтверді карбіди $TiC, V_xC_y, NbC, \alpha-MoC$ із структурою $NaCl$ , аустеніт.
3	$\{ :Fe, Mn, Ti, Nb, Mo, V, Si : \}_I^I \{ :C, Va : \}_I^{II}$	BCC_A2	ОЦК (BCC), $cI2; Im\bar{3}m$	Тверді розчини на основі $V, Nb$ та $Mo, \alpha-Fe$ . Ферит

Продовження табл. 4.1

4	$\{Fe, Mn, Ti, Nb, Mo, V, Si\}_1^I$ $\{C, Va\}_{0.5}^{II}$	HCP_A3	ГЦЗ (HCP); $hP2, hP4$ ; $P6_3/mmc$	Тверді розчини на основі $\alpha$ -Ti, карбід молібдену $Mo_2C$
5	$\{Fe, Mn, Ti, Nb, Mo, V, Si\}_1^I$ $\{C, Va\}_1^{II}$	CBCC_A12	Складна кубічна; $cI58; Fm\bar{4}m$	Тверді розчини на основі $\alpha$ -Mn
6	$\{Fe, Mn, Ti, Nb, Mo, V, Si\}_1^I$ $\{C, Va\}_1^{II}$	CUB_A13	Складна кубічна; $cP20; P4_132$	Тверді розчини на основі $\beta$ -Mn
7	$\{Fe, Mn, Ti, Nb, Mo, V, Si\}_2^I$ $\{Fe, Mn, Ti, Nb, Mo, V, Si\}_1^{II}$	C14_LAVES	Гексагональна (ГЦЗ); $hP12; P6_3/mmc$	Інтерметалідні фази Лавеса ( $\lambda$ -фази)
8	$\{Fe, Mn, Nb, V, Mo\}_1^I$ $\{Nb, V, Mo\}_4^{II}$ $\{Fe, Nb, V, Mo\}_2^{III}$ $\{Fe, Mn, Nb, V, Mo\}_6^{IV}$	MU_D85	Гексагональна (ГЦЗ); $hR13; R\bar{3}m$	Інтерметалідні фази типу $Fe_7Nb_6, Fe_7Mo_6$ та ін. $\mu$ – фази.
10	$\{Fe, Mn\}_{27}^I$ $\{Mn, Mo\}_{14}^{II}$ $\{Fe, Mo, Mn\}_{12}^{III}$	R_PHASE	Гексагональна; $hR159; R\bar{3}$	Високотемпературна інтерметалідна сполука у Fe-Mo сплавах (R-фаза) близька за властивостями до $\mu$ – фази [208]
11	$\{Fe, Mn, Nb, V\}_{10}^I$ $\{Nb, V\}_4^{II}$ $\{Fe, Mn, Nb, V\}_{16}^{III}$	SIGMA_D8B	Тетрагональна; $tP30; P4_2/mnm$	Інтерметалідна $\sigma$ -фаза
12	$\{C, Si, Fe, Mn\}_1^I$	DIAMOND_A4	Гратка алмазу; $cF8; Fd\bar{3}m$	Кремній та обмежені розчини на його основі
13	$\{C, B\}_1^I$	GRAPHITE_A9	Гекса-гональна; $hP4; P6_3/mmc$	Графіт
14	$\{Fe, Mn, Nb, V, Mo\}_3^I$ $\{B, C\}_1^{II}$	CEMENTITE	Орторомбічна; $oP16; Pnma$	Цементит та розчини на його основі
15	$\{Fe\}_5^I$ $\{C\}_2^{II}$	FEC_CHI	Моноклинна; $mC28; C2/c$	$\chi$ -карбід, формульного складу близького до $Fe_{2.2}C$
16	$\{Fe\}_4^I$ $\{C, Va\}^{II}$	FE4N_L1	Кубічна; $cP5; Pm\bar{3}m$	Сполуки із неупорядкованою структурою $\kappa$ - карбиду
17	$\{Fe, Mn, Nb, V, Mo\}_5^I$ $\{C\}_2^{II}$	M5C2	Моноклинна; $mC28; C2/c$	Фази на основі карбиду Хегга $Fe_5C_2$
18	$\{Fe, Mn, Nb, V, Mo\}_7^I$ $\{C\}_3^{II}$	M7C3_D101	Орторомбічна; $oP40; Pnma$	Фази на основі карбиду $(Fe, Mn)_7C_3$ та фази аналогічні основному карбиду хромистих сплавів для наплавлення $M_7C_3$

Продовження табл. 4.1

19	$\{Fe, Mn, Nb, V\}_{20}^I$ $\{Fe, Mn, Nb, V, Mo\}_{3}^{II}$ $\{C, B\}_{6}^{III}$	M23C6_D84	Кубічна; $cF116; Fm\bar{3}m$	Фази на основі карбідів $M_{23}C_6$ та $(Fe, Mn)_{23}C_6$
20	$\{Fe, Mn, V, Mo\}_{3}^I$ $\{C\}_{2}^{II}$	V3C2	Тригональна $hR24, R3m$	$\zeta$ -карбіди типу $M_4C_3$ , аналогічні до нижчих карбідів ванадію
21	$\{Mo, V\}_{3}^I\{C\}_{2}^{II}$	M3C2_D510	Орто-ромбічна; $oP20; Cmc$	Карбідна фаза із структурою аналогічною $\beta-Cr_3C_2$
22	$\{Fe, Mn, V\}_{3}^I$ $\{C, Va\}_{2}^{II}$	KSI_CARBIDE	Моноклинна; $oP; C2/m (P222_1)$	$\xi$ – карбіди типу $Fe_{11}Mo_6C_5, FeMo_2C$
23	$\{Mo, Nb, Ti, V\}_{1}^I$ $\{C, Va\}_{1}^{II}$	MC_ETA	Гексагональна; $hP8; P6_3/mmc$	Тверді розчини на основі $\eta$ -карбіду $MoC$
24	$\{Mo\}_{1}^I\{C\}_{1}^{II}$	MC_SHP	Гексагональна; $hP2; P6m2$	Карбід молібдену зі структурою аналогічною до $WC$
25	$\{Fe\}_{2}^I\{Mo\}_{2}^{II}$ $\{Fe Mo\}_{2}^{III}\{C\}_{1}^{IV}$	M6C	Кубічна; $cF112; Fd\bar{3}m$	Складні карбіди молібдену – заліза типу $Fe_3Mo_3C$ , аналогічні за структурою карбідам швидкоріжучих сталей $M_6C$
26	$\{Fe\}_{1}^I\{Ti\}_{1}^{II}$	FETI_B2	Кубічна; $cP2; Pm\bar{3}m$	Інтерметалідна сполука $Fe$ та $Ti$
27	$\{Fe, Ti, Mn\}_{2}^I$ $\{Fe, Ti, Mn, Mo\}_{1}^{II}$	FE2TI_C14	Гексагональна; $hP12; P6_3/mmc$	Тверді розчини на основі фази Лавеса з $Ti$
28	$\{Ti\}_{2}^I\{C\}_{1}^{II}$	TI2N_C4	Тетрагональна; $tP6;$ $P4_2/mnm$	Карбідна фаза титану $Ti_2C$
29	$\{Mn\}_{0.815}^I\{Ti\}_{0.185}^{II}$	MN4TI	Гексагональна; $hR53, R\bar{3}$	Інтерметалідні сполука $Mn$ та $Ti$ різного стехіометричного складу
30	$\{Mn\}_{3}^I\{Ti\}_{1}^{II}$	MN3TI	Орторомбічна $oP74, Pbam$	
31	$\{Mn\}_{1}^I\{Ti\}_{1}^{II}$	MNTI_ALPHA	Гексагональна $hR92, R\bar{3}c$	
32	$\{Mn\}_{0.515}^I\{Ti\}_{0.485}^{II}$	MNTI_BETA	-	
33	$\{Si, V\}_{1}^I\{Si, V\}_{3}^{II}$	SIV3_A15	Кубічна; $cP8, Pm\bar{3}n$	Силіцид ванадію $V_3Si$ (компонент евтектичних композитів із мікротвердістю 13 ГПа), аналогічний до $Cr_3Si$

Продовження табл. 4.1

34	$\{Fe\}_2^I\{Si\}_1^{II}$	FE2SI	Тригональна; $Pm\bar{3}m$ ; $hP6$	Силіцид заліза $Fe_2Si$ (крихка фаза у феросплавах)
35	$\{Fe, Mn\}_1^I\{Si\}_1^{II}$	MSI_B20	Кубічна; $cP8$ ; $P2_13$	Моносиліциди $Fe$ та $Mn$ (крихкі фази у феросплавах)
36	$\{Fe, Mn\}_5^I\{Si\}_3^{II}$ $\{C, Va\}_1^{III}$	M5SI3_D88	Гекса-гональна; $hP16$ ; $P6_3/mcm$	Тверді розчини на основі силіцидів $Mn(Fe)_5Si_3$
37	$\{Fe\}_{0,3}^I\{Si\}_{0,7}^{II}$	FESI2_H	Тетра-гональна; $tP3$ , $P4/mmm$	Високо-температурний (нестехіометричний) дисиліцид заліза $\alpha-FeSi_2$
38	$\{Fe\}_{0,333333}^I$ $\{Si\}_{0,666667}^{II}$	FESI2_L	Орто- ромбічна; $oC48$ ; $Cmca$	Низько-температурний дисиліцид заліза $\beta-FeSi_2$
39	$\{Fe\}_8^I\{Si\}_2^{II}\{C\}_1^{III}$	FE8SI2C	Триклинна $aP16$ ; $P\bar{1}$	Карбосиліциди заліза $Fe_8Si_2C$ та $Fe_{22,6}Si_{5,4}C_4$ (формується у сталях та чавунах під час швидкого охолодження) [209]
40	$\{Fe, Si, Mn\}_3^I\{Si\}_1^{II}$ $\{C, Va\}_3^{III}$	CR3SI_A15	Кубічна; $cP8$ ; $Pm\bar{3}n$	Тверді розчини на основі складних силіцидів $(Fe, Mn)_3Si$
41	$\{Si\}_1^I\{C\}_1^{II}$	SIC_B3	Кубічна; $cF8$ , $F\bar{4}3m$	Карбід кремнію
42	$\{Ti, Si\}_5^I\{Si\}_6^{II}$	SI5TI6	Орторомбічна $oI44$ , $Ibam$	Силіциди титану різного стехіометричного складу: $Ti_3Si$ , $Ti_5Si_3$ , $Ti_5Si_4$ , $TiSi$ , $TiSi_2$
43	$\{Si\}_1^I\{Ti\}_3^{II}$	SITI3	Тетрагональна; $tP32$ , $P4_2/n$	
44	$\{Si, Ti\}_2^I\{Si, Ti\}_3^{II}$ $\{Ti\}_3^{III}$	SI3TI5_D88 %	Гексагональна; $hP16$ , $P6_3/mcm$	
45	$\{Si\}_4^I\{Ti\}_5^{II}$	SI4TI5	Тетрагональна $tP36$ , $P4_12_12$	
46	$\{Si\}_1^I\{Ti\}_1^{II}$	SITI_B27	Орторомбічна; $oP8$ , $Pnma$	
47	$\{Si\}_2^I\{Ti\}_1^{II}$	SI2TI_C54	Орторомбічна; $oF24$ , $Fddd$	
48	$\{Nb\}_3^I\{Si\}_1^{II}$	NB3SI	Тетрагональна; $tP32$ , $P4_2/n$	Силіциди ніобію різного стехіометричного складу: $Nb_3Si$ , $\alpha-Nb_5Si_3$ , $\beta-Nb_5Si_3$ , $NbSi_2$
49	$\{Nb\}_5^I\{Si\}_3^{II}$	NB5SI3_D8L	Тетрагональна; $tI32$ , $I4/mcm$	
50	$\{Nb\}_4^I\{Nb, Si\}_1^{II}$ $\{Si\}_3^{III}$	NB5SI3_D8M		

51	$\{ :Nb: \}_1^I \{ :Si: \}_2^{II}$	NBSI2_C40	Гексагональна; <i>hP9, P6_22</i>	
52	$\{ :Si: \}_2^I \{ :V: \}_1^{II}$	SI2V_C40	Гексагональна; <i>hP9, P6_22</i>	Силіциди ванадію різного стехіометричного складу: $VSi_2, V_5Si_3, V_6Si_5$
53	$\{ :Si: \}_3^I \{ :V: \}_5^{II}$	SI3V5_D8M	Тетрагональна; <i>tI32, I4/mcm</i>	
54	$\{ :Si: \}_5^I \{ :V: \}_6^{II}$	SI5V6	Орторомбічна <i>oI44, Ibam</i>	
55	$\{ :Mo, Nb: \}_{0,75}^I$ $\{ :Si: \}_{0,25}^{II}$	NBMO3SI	Тетрагональна; <i>tP32, P4_2/n</i>	Обмежені тверді розчини $(Nb, Mo)_3Si$ [210]
56	$\{ :Mo, Nb: \}_{0,75}^I$ $\{ :Si: \}_{0,25}^{II}$	MONB3SI		
57	$\{ :Mo, Nb, Si: \}_{0,333}^I$ $\{ :Si: \}_{0,667}^{II}$	NBSI2	Гексагональна; <i>hP9, P6_22</i>	Твердий розчин на основі $NbSi_2$
58	$\{ :Mo, Nb: \}_{0,333}^I$ $\{ :Si: \}_{0,667}^{II}$	MOSI2	Тетрагональна; <i>tI6, I4/mmm</i>	Дисиліцид молібдену $MoSi_2$ та розчини на його основі
59	$\{ :Mo, Nb, Si: \}_{0,625}^I$ $\{ :Si: \}_{0,375}^{II}$	NB5SI3L	Тетрагональна; <i>tI32, I4/mcm</i>	Тверді розчини на основі низько- $(\alpha-Nb_5Si_3)$ та високо- температурних $(\beta-Nb_5Si_3)$ модифікацій силіциду ніобію
60	$\{ :Mo, Nb: \}_{0,5}^I$ $\{ :Mo, Nb, Si: \}_{0,125}^{II}$ $\{ :Mo, Nb, Si: \}_{0,375}^{III}$	NB5SI3H		
61	$\{ :Fe, Ti: \}_5^I \{ :Si: \}_3^{II}$	CR5SI3_D8M	Тетрагональна; <i>tI32, I4/mcm</i>	Тверді розчини на основі силіциду титану
62	$\{ :Fe, Mn: \}_3^I \{ :Si: \}_1^{II}$	M3SI	Кубічна; <i>cF16, Fm\bar{3}m</i>	Тверді розчини на основі поліморфних модифікацій силіциду марганцю: $\alpha-Mn_3Si$ та $\beta-$ $Mn_3Si$
63	$\{ :Mn: \}_{17}^I \{ :Si: \}_3^{II}$	MN6SI	Гексагональна; <i>hR53, R\bar{3}</i>	Силіциди марганцю різного стехіометричного складу: $Mn_{17}Si_3, Mn_{33}Si_7, Mn_{11}Si_{19}$
64	$\{ :Mn: \}_{33}^I \{ :Si: \}_7^{II}$	MN9SI2	Орторомбічна; <i>oI186, Immm</i>	
65	$\{ :Mn: \}_{11}^I \{ :Si: \}_{19}^{II}$	MN11SI19	Тетрагональна; <i>tP120, P\bar{4}n2</i>	
66	$\{ :Mn: \}_5^I \{ :Si: \}_1^{II} \{ :C: \}_1^{III}$	MN5SIC	Орторомбічна <i>oC4, Cmcn</i>	Карбосиліциди марганцю: $Mn_5SiC$ та $Mn_8Si_2C$ ( $Mn_{22,6}Si_{5,4}C_4$ )
67	$\{ :Mn: \}_8^I \{ :Si: \}_2^{II} \{ :C: \}_1^{III}$	MN8SI2C	Триклінна; <i>aP4, P\bar{1}</i>	
68	$\{ :Fe, Mo, Mn: \}_2^I \{ :B: \}_1^{II}$	FE2B_C17	Тетрагональна; <i>tI12, I\bar{4}2m</i>	Тверді розчини на основі боридів заліза

Продовження табл. 4.1

69	$\{Fe\}_{0,7}^I \{Mo\}_{0,05}^{II}$ $\{B\}_{0,25}^{III}$	FE3B	Тетрагональна; $tI32 (tP32)$ , $I4(P42/n)$	$Fe_xB_y$ : $Fe_2B$ , $Fe_3B$ та $FeB$ [211]
70	$\{Fe, Mo, Mn, B\}_1^I$ $\{B, Fe\}_1^{II}$	FEB_B27	Орторомбічна; $oP8, Pnma$	
71	$\{Fe, Mo, Va\}_1^I$ $\{B, Va\}_1^{II}$	M2B_C16	Тетрагональна; $tI12, I4/mcm$	Тверді розчини на основі $Mo_2B$
72	$\{B, Fe, Mo, Mn\}_1^I$ $\{B, Mo, Va\}_2^{II}$	MB2_C32	Гексагональна; $hP3, P6/mmm$	Тверді розчини на основі дибориду молібдену ( $MoB_2$ ) зі структурою аналогічною до найбільш стабільних надтвердих диборидів тугоплавких металів таких як $TiB_2$ , $ZrB_2$ , $NbB_2$ і т. п.
73	$\{Mo, Va\}_{0,5}^I$ $\{B, Va\}_{0,5}^{II}$	MB_Bg	Тетрагональна; $tI16, I4_1/amd$	Тверді розчини на основі поліморфних модифікацій монобориду молібдену ( $\alpha$ - $MoB$ , $\beta$ - $MoB$ )
74	$\{B, Fe, Mo, Va\}_{0,5}^I$ $\{B, Fe, Va\}_{0,5}^{II}$	MB_B33	Орторомбічна; $oC8, Cmcm$	
75	$\{Fe, Mo, Va\}_{0,32}^I$ $\{B, Va\}_{0,68}^{II}$	MO2B5_D8I	Гексагональна; $hR7, R\bar{3}m$	Тверді розчини на основі бориду $Mo_2B_5$
76	$\{Mo, Va\}_{0,2}^I$ $\{B, Va\}_{0,8}^{II}$	MOB4	Гексагональна; $hP20, P6_3/mmc$	Тетраборид молібдену ( $MoB_4$ )
77	$\{Fe, Mn\}_{0,2}^I$ $\{Mo\}_{0,8}^{II} \{B\}_{0,8}^{III}$	FEMO2B2_D5 A	Тетрагональна; $tP10, P4/mbm$	Подвійний борид заліза(марганцю)- молібдену $Mo_2(Fe, Mn)B_2$
78	$\{Fe, Mo\}_{0,29}^I$ $\{Fe, Mo\}_{0,15}^{II}$ $\{B\}_{0,56}^{III}$	FEMOB_D7B	Орторомбічна; $oI14, Immm$	Подвійний борид заліза- молібдену $Mo_{1+x}Fe_{2-x}B_4$
79	$\{Fe, Mn\}_2^I \{B\}_{0,932}^{II}$	O_MN2B	Орторомбічна; $oF48, Fddd$	Тверді розчини на основі боридів марганцю $Mn_2B$ , $Mn_3B_4$ , $MnB_4$
80	$\{Fe, Mn\}_3^I \{B\}_4^{II}$	MN3B4	Орторомбічна; $oI14, Immm$	
81	$\{Fe, Mn\}_3^I \{B\}_4^{II}$	MNB4	Моноклинна; $mC14, C2/m$	
82	$\{B\}_9^I \{C\}_4^{II}$	B4C	Тригональна; $hR45, R\bar{3}m$	Карбід бору $B_4C$
83	$\{B, C, Mo, Mn\}^I$	BETA_RHOM BO_B	Тригональна; $hR333, R\bar{3}m$	Обмежені тверді розчини на основі стабільної поліморфної модифікації бору ( $\beta$ -B)

Продовження табл. 4.1

84	$\{:\text{Si:}\}_1\text{I}\{:\text{C:}\}_1\text{II}$	SIC_V3	Кубічна; $cF8, F\bar{4}3m$	Карбід кремнію $\text{SiC}$ (структура сфалериту)
----	--	--------	-------------------------------	--

Енергетичні параметри, які визначають характер взаємодії між компонентами у фазі за різних комбінацій, було вибрано на основі опублікованих даних, отриманих як за результатами проведення експериментальних досліджень методами диференційної сканувальної калориметрії, рентгенівського фазового аналізу, дослідження мікроструктури та ін., а також *ab initio* моделювання на основі методу *DFT*. Дані, відсутні у літературних даних, для твердих розчинів *Mn* у найбільш важливих фазах (ГЦК карбіди типу  $(\text{Me}, \text{Mn})\text{C}$  просторової групи  $Fm\bar{3}m$  та тетрагональні бориди  $\text{Mo}_2(\text{Fe}, \text{Mn})\text{B}_2$ , які потенційно можуть виконувати роль армівних включень у сплавах на основі високомарганцевої сталі було отримано на основі розрахунків в рамках *DFT* та подальшої оптимізації їх результатів із використанням модуля *PARROT*, інтегрованого у програмний пакет *Thermo-Calc 2022a*.

Перелік складових подвійних та потрійних систем, які було використано для екстраполяції на системи вищого порядку з метою розрахунку фазової рівноваги, на основі визначення енергії Гіббса фаз наведених у табл. 4.1, для систем *Fe-Mn-Ti-Nb-Mo-V-C-Si* та *Fe-Mn-Mo-B-C* наведено у табл. 4.2 та 4.3, відповідно.

Для опису фазової рівноваги у системі *Fe-Mn-Ti-Nb-Mo-V-C-Si* було застосовано екстраполяцію 28 -ми подвійних (усі можливі) та 29-ти потрійних (із 56 можливих). Таким чином, охоплення системи легування склало 67 %, а для систем за участю заліза враховано усі, що передбачають формування карбідних армівних фаз. У випадку системи *Fe-Mn-Mo-B-C* розрахунок фазової рівноваги проводився із використанням даних для 10 подвійних систем (усі можливі) та 8 потрійних систем (із 10-ти можливих). У цьому випадку покриття системи легування склало 90 %, а для складових систем із *Fe* були враховані усі можливі.

З метою використання даних для моделей фаз (табл. 4.1) та термодинамічних параметрів взаємодії між компонентами у фазах (табл. 4.2 та 4.3) було створено базу даних термодинамічних функцій яка містила усі дані у форматі *TDB*. (доступна на сторінках автора за посиланнями [https://www.researchgate.net/publication/375342595\\_Fe\\_Mn\\_Ti\\_Nb\\_Mo\\_V\\_V\\_C\\_SiTDB](https://www.researchgate.net/publication/375342595_Fe_Mn_Ti_Nb_Mo_V_V_C_SiTDB) та, <https://nung.edu.ua/person/prisyazhnyuk-pavlo-mikolayovich>). Дана база даних призначена для реалізації алгоритмів розрахунку та мінімізації енергії Гіббса у межах багатоконпонентної системи *Fe-Mn-Ti-Nb-Mo-V-C-Si-B* із використанням програмних засобів *OpenCalphad* та *Thermo-Calc*. Для наближення результатів розрахунків фазового складу сплавів для наплавлення до реального (метастабільного), який відповідає термічному циклу електродугового наплавлення, ряд фаз (графіт, деякі інтерметаліди, впорядковані тверді розчини, силіцидні фази та ін.), було штучно виключено із відповідних систем на остаточних етапах розрахунків. Основними критеріями, за якими визначались дані фази були дані щодо дифузійної активності компонентів у фазах, а також експериментальні дослідження фазового складу.

Таблиця 4.2 – Подвійні та потрійні складові системи *Fe-Mn-Ti-Nb-Mo-V-C-Si*, параметри яких було використано для розрахунку фазової рівноваги

№	Система	Дані	№	Система	Дані	№	Система	Дані
Подвійні системи								
1	<i>Fe-Mn</i>	[212],[213]	10	<i>Mn-Mo</i>	[157]	19	<i>Nb-Mo</i>	[214], [215]
2	<i>Fe-Ti</i>	[216]	11	<i>Mn-V</i>	[217], [33]	20	<i>Nb-V</i>	[218], [219]
3	<i>Fe-Nb</i>	[220],[221]	12	<i>Mn-C</i>	[222], [223], [224]	21	<i>Nb-C</i>	[225],[226], [220], [214]
4	<i>Fe-Mo</i>	[227]	13	<i>Mn-Si</i>	[228]	22	<i>Nb-Si</i>	[229]
5	<i>Fe-V</i>	[230],[231] [219]	14	<i>Ti-Nb</i>	[232], [157]	23	<i>Mo-V</i>	[233]
6	<i>Fe-C</i>	[234],[235], [231],[236],	15	<i>Ti-Mo</i>	[237]	24	<i>Mo-C</i>	[238],[239], [214],[157], [240]
7	<i>Fe-Si</i>	[241],[242],	16	<i>Ti-V</i>	[243]	25	<i>Mo-Si</i>	[210]
8	<i>Mn-Ti</i>	[244]	17	<i>Ti-C</i>	[245], [246]	26	<i>V-C</i>	[247],[233], [224]
9	<i>Mn-Nb</i>	[221], [33]	18	<i>Ti-Si</i>	[248], [249], [205]	27	<i>V-Si</i>	[250], [205]

Продовження табл. 4.2

						28	<i>Si-C</i>	[251],[252], [241], [33], [253]
Потрійні системи								
1	<i>Fe-Mn-Nb</i>	[221], [220]	10	<i>Fe-Nb-C</i>	[33]	20	<i>Mn-Si-C</i>	[254]
2	<i>Fe-Mn-Mo</i>	[255], [157]	11	<i>Fe-Mo-C</i>	[239], [157]	21	<i>Ti-Nb-V</i>	[33]
3	<i>Fe-Mn-V</i>	[217]	12	<i>Fe-V-C</i>	[230]	22	<i>Ti-Nb-C</i>	[225]
4	<i>Fe-Mn-C</i>	[212]	13	<i>Fe-C-Si</i>	[241],[242]	23	<i>Ti-Mo-C</i>	[237], [246]
5	<i>Fe-Mn-Si</i>	[228]	14	<i>Mn-Ti-C</i>	розрахунок	24	<i>Ti-V-C</i>	[256]
6	<i>Fe-Ti-Mo</i>	[257]	15	<i>Mn-Nb-C</i>	розрахунок	25	<i>Nb-Mo-C</i>	[214]
7	<i>Fe-Ti-C</i>	[258]	16	<i>Mn-Nb-Si</i>	[33]	26	<i>Nb-Mo-Si</i>	[210]
8	<i>Fe-Nb-Mo</i>	[215]	17	<i>Mn-Mo-C</i>	розрахунок	27	<i>Nb-V-C</i>	[259]
9	<i>Fe-Nb-V</i>	[219]	18	<i>Mn-V-C</i>	розрахунок	28	<i>Mo-Nb-V</i>	[33]
			19	<i>Mn-Mo-V</i>	[33]	29	<i>Mo-V-C</i>	[233]

Таблиця 4.3 – Подвійні та потрійні складові системи *Fe-Mn-Mo-B-C*, параметри яких було використано для розрахунку фазової рівноваги

№	Система	Дані	№	Система	Дані	№	Система	Дані
Подвійні системи								
1	<i>Fe-Mn</i>	[213], [212]	10	4	<i>Fe-C</i>	7	<i>Mn-C</i>	[222], [223], [224]
2	<i>Fe-Mo</i>	[227], [260], [157]	11	5	<i>Mn-Mo</i>	8	<i>Mo-B</i>	[103], [261]
3	<i>Fe-B</i>	[262],[211], [263]	12	6	<i>Mn-B</i>	9	<i>Mo-C</i>	[214], [239], [240], [238]
						10	<i>B-C</i>	[262]

Потрійні системи								
1	<i>Fe-Mn-Nb</i>	[221], [219]	4	<i>Fe-Mn-B</i>	[263]	7	<i>Mn-Mo-B</i>	розрахунок
2	<i>Fe-Mn-Mo</i>	[157]	5	<i>Fe-Mo-C</i>	[239], [157]	8	<i>Mn-Mo-C</i>	розрахунок
3	<i>Fe-Mn-C</i>	[212]	6	<i>Fe-B-C</i>	[262]			

4.2 Визначення термодинамічних параметрів для складних боридних фаз  $Mo_2FeB_2$  та  $Mo_2MnB_2$  та твердих розчинів на їх основі

Для визначення параметрів, що визначають умови фазової рівноваги у підсистемі *Fe-Mn-Mo-B* в областях стабільності фази  $Mo_2FeB_2$  фази було проведено процедуру оптимізації параметрів із використанням модуля *PARROT*, інтегрованого у програмний пакет *Thermo-Calc 2022a*.

Базовою характеристикою, необхідною для розроблення термодинамічної моделі фази в рамках *CEF* є енергія її формування із компонентів. При цьому модель повинна включати як стабільні так і нестабільні за нормальних умов складові фази. В останньому випадку експериментальний аналіз ускладнений, тому прогнозування термодинамічних характеристик раціонально проводити із використанням *ab initio* моделювання відповідних структур, зокрема в рамках *DFT*. У цьому випадку на перший план виходить точність отриманих даних залежно від вибраного типу псевдопотенціалів та функціоналу, що описує обмінно-кореляційну взаємодію. Відповідно до даних роботи [264] середня точність визначення енергії формування за поширеною схемою розрахунку *GGA-PBE* становить  $\pm 0.25$  еВ/атом (24121 Дж/моль), що є недостатнім для адекватного відображення фазової рівноваги багатоконпонентних систем. Комплексний підхід, який дозволяє значно підвищити середню точність розрахунків до  $\pm 0.052$  еВ/атом (5017 Дж/моль) наведено у роботі [265]. Він полягає у використанні поправки Хаббарда (*U*) (для перехідних металів її значення 3 еВ) та апроксимації енергії формування рівнянням виду :

$$\Delta H_f(A_{n_1}A_{n_2} \dots) = \Delta H_f^{GGA+U}(A_{n_1}A_{n_2} \dots) - \sum_i n_i \delta \mu_i, \quad (4.26)$$

де  $\delta \mu_i$  представляє собою емпіричний параметр для компоненту  $A$ , який визначається для сполук за його участю із урахуванням стехіометричного коефіцієнту  $n_i$ , а  $\Delta H_f(A_{n_1}A_{n_2} \dots)$  та  $\Delta H_f^{GGA+U}(A_{n_1}A_{n_2} \dots)$  енергії формування визначені експериментально та розраховані, відповідно. Для випадку сполук  $Mo_2FeB_2$  та  $Mo_2MnB_2$ , необхідні параметри  $\delta \mu_i$  відомі лише для  $Fe$  та  $Mn$  і становлять  $-0.03$  та  $-0.15$  еВ, відповідно [265]. Таким чином, у випадку  $Mo_2FeB_2$  та  $Mo_2MnB_2$  залишається невідомим параметр  $\delta \mu_{Mo}$  для боридів. Для встановлення його значення було проведено розрахунок енергій формування для структур боридів  $MoB_2$ ,  $\alpha-MoB$ ,  $\beta-MoB$  та  $Mo_2B$  (рис. 4.1) із значеннями  $n_{Mo}$  рівними  $\sim 0.33$ ;  $0.5$ ;  $0.5$  та  $\sim 0.66$ . Експериментальні значення  $\Delta H_f(A_{n_1}A_{n_2} \dots)$  було взято із роботи [103], а значення  $\Delta H_f^{GGA+U}(A_{n_1}A_{n_2} \dots)$  було розраховано із використанням кодів *VASP* та *QE* (із використанням псевдопотенціалів *GBRV 1.5* [127]).

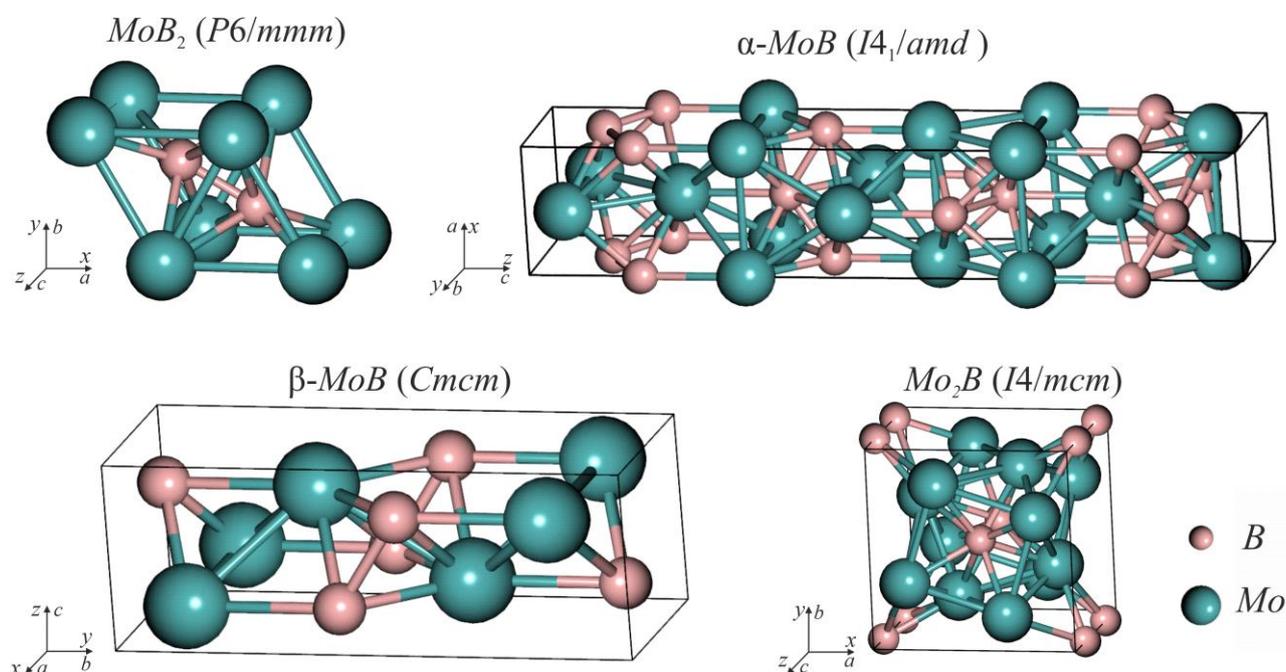


Рисунок 4.1 – Структури боридів молібдену, використаних для розрахунку енергій формування, відповідно до рівняння (4.26)

Для розрахунків енергії формування боридні фаз та їх компонентів першу зону Бріллюена розбивали на сітку  $k$ -точок за схемою Монхорста - Пека із однаковим значенням відстаней у площині розбиття рівних  $0.04 \frac{2\pi}{\text{Å}}$  із використанням програмного засобу *VASPKIT* [144]. Відповідно до цього, розбиття проводилось за схемами :  $12 \times 12 \times 7$  для  $MoB_2$ ;  $8 \times 8 \times 1$  –  $\alpha$ - $MoB$ ;  $8 \times 3 \times 8$  –  $\beta$ - $MoB$ ;  $4 \times 4 \times 5$  –  $Mo_2B$ ;  $Mn$  –  $3 \times 3 \times 3$ ;  $Fe$  та  $Mo$  –  $11 \times 11 \times 11$ . Значення розрахованих параметрів ґраток розраховані із використанням кодів *VASP* та *QE (GBRV)* показують високу відповідність до експериментальних значень (середня похибка становить 0.047 та 0.043 Å для *VASP* та *QE*, відповідно) (табл. 4.4). Отримана точність отриманих параметрів ґраток дає підстави для використання енергетичних параметрів відповідних структур з метою пошуку параметру  $\delta\mu_{Mo}$  для боридних фаз. Порівняння розрахованих та експериментальних енергій формування (рис. 4.2, а) показує, що у випадку використання коду *VASP* усі розраховані дані є помітно нижчими ніж експериментальні, разом з цим спостерігається пропорційність у відхиленні розрахованих та експериментальних даних, залежно від стехіометричного коефіцієнту  $Mo$  у конкретному бориді. Для розрахунків проведених із використанням коду *QE* така пропорційність виражена дещо слабше, проте розраховані значення, зокрема енергія формування  $\beta$ - $MoB$ , є ближчими до експериментальних.

Таблиця 4.4 – Розраховані параметри ґраток боридів молібдену

Фаза	<i>VASP</i>			<i>QE (GBRV)</i>			Експериментальні дані [183]		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$MoB_2$	3.030	3.030	3.349	3.040	3.040	3.235	3.05	3.05	3.113
$\alpha$ - $MoB$	3.134	3.134	17.016	3.105	3.105	16.887	3.110	3.110	16.97
$\beta$ - $MoB$	3.167	8.526	3.098	3.127	8.466	3.078	3.16	8.61	3.08
$Mo_2B$	5.562	5.562	4.787	5.499	5.499	4.746	5.543	5.543	4.735

У результаті проведеної процедури апроксимації даних (рис. 4.2, *а*) відповідно до рівняння (4.26) із використанням методу найменших квадратів було отримано значення параметрів, залежно від використаного коду,  $\delta\mu_{Mo}^{VASP} = +0.237$  та  $\delta\mu_{Mo}^{QE} = +0.123$ . Використання параметрів  $\delta\mu$  дозволило провести розрахунок уточнених значень енергії формування (рис. 4.2, *б*). Їх порівняння із експериментальними значеннями показує, що середня похибка у визначенні енергії формування для розрахунків із використанням кодів *VASP* та *QE* склала 0.048 еВ (~1.1 ккал/моль) та 0.051 еВ (1.18 ккал/моль), відповідно. Отримані значення є близькими до рівня так званої «хімічної» точності (1 ккал/моль) [265], що є свідченням адекватності вибраної моделі.

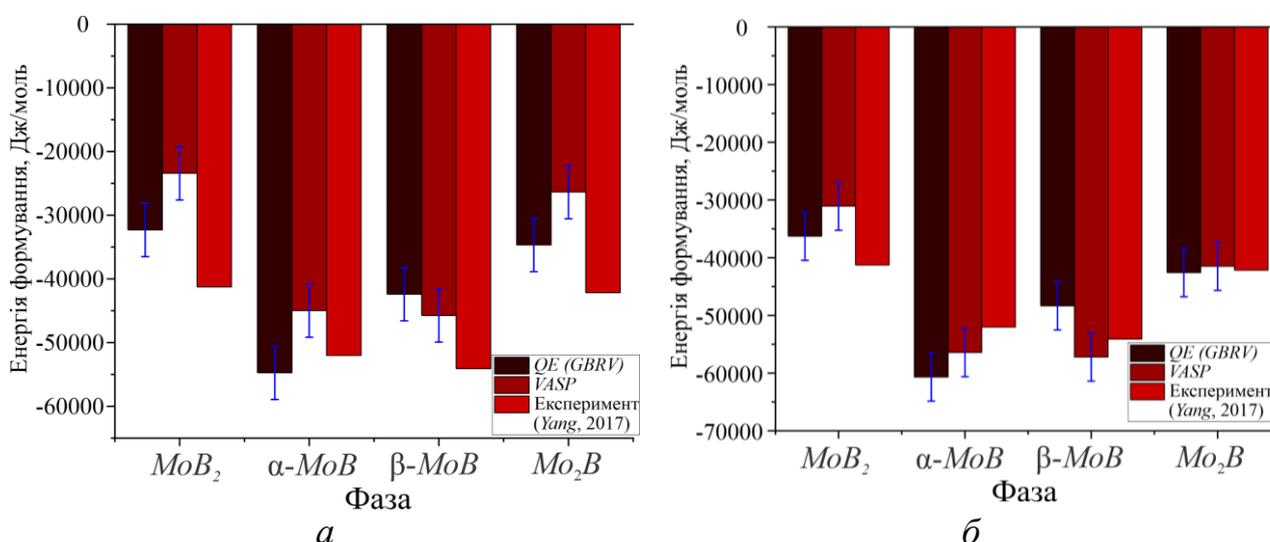


Рисунок 4.2 – Порівняння експериментальних значень енергії формування боридів молібдену та розрахованих із використанням кодів *VASP* та *QE* до (*а*) та після апроксимації із використанням параметру  $\delta\mu_{Mo}$  (*б*)

Враховуючи, що значення розраховані із використанням коду *VASP* є більш точними, а також наявність даних, розрахованих для інших компонентів із використанням даного коду значення коефіцієнту  $\delta\mu_{Mo}$  у подальших розрахунках було прийнято рівним +0.237 еВ. Слід зазначити, що отримане значення є близьким до значень  $\delta\mu_i$  інших тугоплавких металів, наведених у роботі [265], зокрема  $\delta\mu_{Nb} = +0.36$  та  $\delta\mu_{Ta} = +0.4$ . Таким чином, для розрахунку енергій формування фаз  $Mo_2FeB_2$  та  $Mo_2MnB_2$  проводилось за

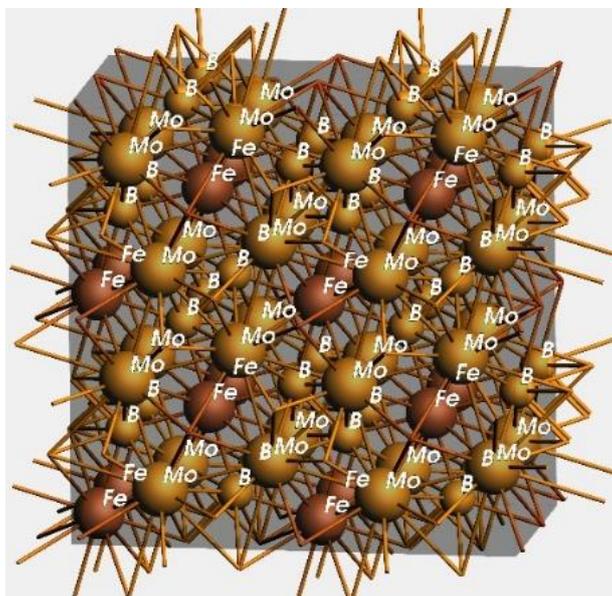
рівнянням (4.26) із значеннями  $\delta\mu_{Mo} = +22905$ ,  $\delta\mu_{Fe} = -14472$  Дж/моль та  $\delta\mu_{Mn} = -2894.56$  Дж/моль і становили :

$$\Delta H_f(Mo_2FeB_2) = -47562 - 0.4 \times 22905 + 0.2 \times 14472 = -53830 \quad (4.27)$$

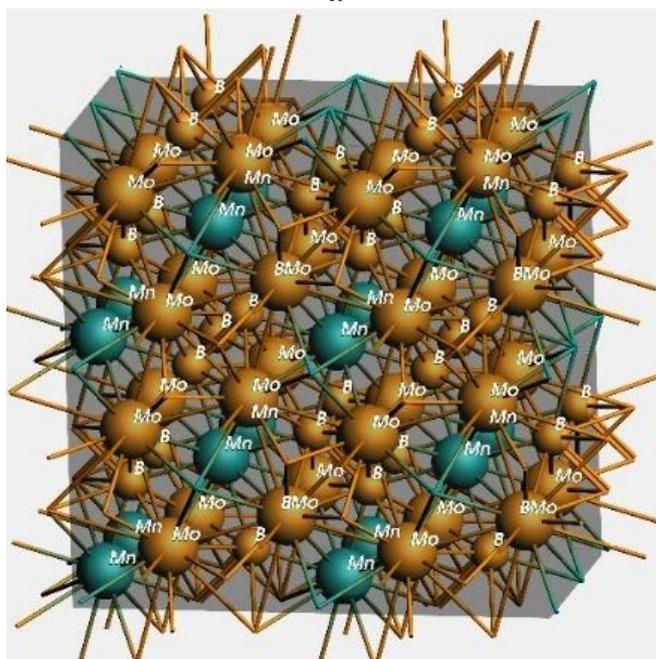
$$\Delta H_f(Mo_2MnB_2) = -36114 - 0.4 \times 32468 + 0.2 \times 2894 = -44698 \quad (4.28)$$

Температурні залежності термодинамічних характеристик, необхідні для екстраполяції даних на температурні діапазони, важливі із практичної точки зору проводилось на базі аналізу фононних спектрів структур  $Mo_2FeB_2$  та  $Mo_2MnB_2$ . Спектри, необхідні для визначення термодинамічних властивостей були розраховані із використанням комбінації кодів *Phonopy* та *VASP*, шляхом аналізу надграток розмірами  $2 \times 2 \times 2$ , що складалась із 80 атомів (рис. 4.3, а, б). Параметри надграток оптимізованих структур становили  $a=b=11.525$  Å і  $6.309$  Å для  $Mo_2FeB_2$  та  $a=b=11.562$  Å і  $6.245$  Å для  $Mo_2MnB_2$ . Шлях розрахунку дисперсійних кривих  $\omega_{qj}$  відповідав напрямку що з'єднує наступні точки високої симетрії зони Бріллюена:  $G(0; 0; 0) \rightarrow X(0; 0.5; 0) \rightarrow M(0.5; 0.5; 0,0) \rightarrow G(0; 0; 0) \rightarrow Z(0; 0; 0.5) \rightarrow R(0; 0.5; 0.5) \rightarrow A(0.5; 0.5; 0.5) \rightarrow Z(0; 0; 0.5) \rightarrow X(0; 0.5; 0) \rightarrow R(0; 0.5; 0.5) \rightarrow M(0.5; 0.5; 0) \rightarrow A(0.5; 0.5; 0.5)$ . Аналіз отриманих дисперсійних кривих (рис. 4.3, д, е) показує, що в обох випадках три вітки фононного спектру відносяться до акустичних [266] ( $\omega_{qj} \rightarrow 0$  для  $q \rightarrow 0$ ) решта до оптичних. Фонони із найвищими частотами ( $\sim 22$  ТГц та  $\sim 20$  ТГц для  $Mo_2FeB_2$  та  $Mo_2MnB_2$ , відповідно) виявлено на ділянках між точками G та Z. Аналіз повної густини фононних станів (*TDOS*) (рис. 4.3, б, в) показує, що в обох випадках коливні спектри характеризуються двома діапазонами, у яких не відбуваються коливання. Їх значення знаходяться у межах від  $\sim 8.2 - 11.9$  ТГц і від  $\sim 16.1 - 17$  ТГц, для  $Mo_2FeB_2$  та від  $\sim 9.1 - 14.1$  ТГц і  $\sim 16.7 - 17.2$  ТГц, для  $Mo_2MnB_2$ . Таким чином, для обох фаз розраховані області густин фононних станів  $g(\omega)$  можна розділити на дві підобласті: низько- (до  $\sim 8.2$  ТГц для  $Mo_2FeB_2$  та до  $\sim 9.1$  ТГц ) та високочастотну (вище  $\sim 11.9$  ТГц для  $Mo_2FeB_2$  і  $\sim 14.1$  ТГц для  $Mo_2MnB_2$ ). Як показують результати розрахованих парціальних густин фононних станів для елементів, їх значення для пар,

утворених за участю  $B$  ( $B-B$ ,  $B-Mo$ ,  $B-Fe$ ,  $B-Mn$ ) знаходяться у високочастотній області, що є ознакою підвищених значень постійних силової взаємодії. Пари утворені атомами із домінуючими є вкладом парціальних густин  $Mo$ ,  $Fe$  та  $Mn$  знаходяться у низькочастотній області спектру, що свідчить про їх відносно низьку міцність міжатомного зв'язку [267]. Співставлення даних розрахованих для  $Mo_2FeB_2$  та  $Mo_2MnB_2$  показує їх подібність, разом з цим рівень силової взаємодії в області металевого та ковалентного зв'язку для фази  $Mo_2MnB_2$  є більш виразним.



а



б

Продовження рис. 4.3

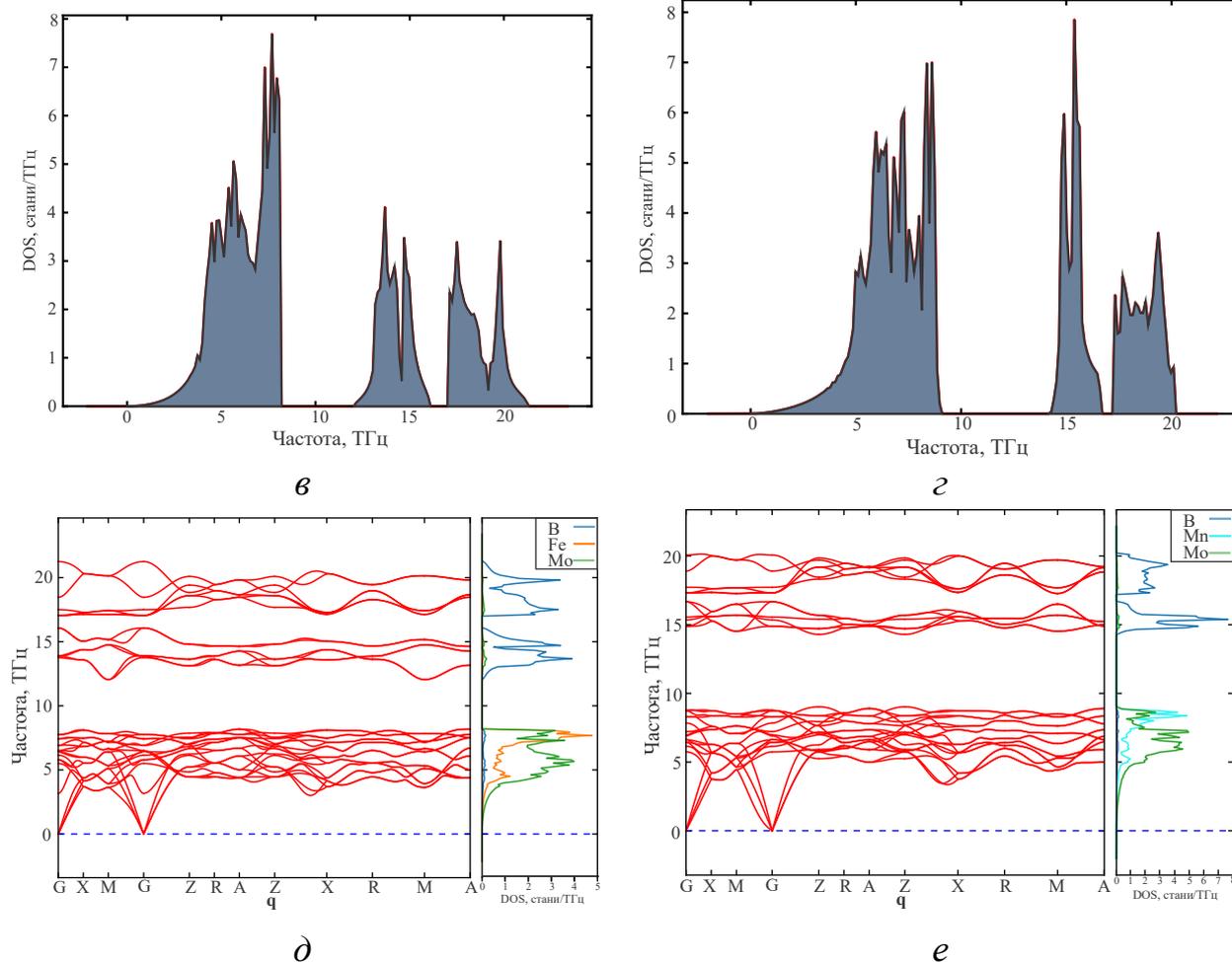


Рисунок 4.3 – Розрахунок фононних спектрів фаз  $Mo_2FeB_2$  та  $Mo_2MnB_2$ :  $a, b$  – надгратки для розрахунку;  $v, z$  – повні густини фононних станів;  $d, e$  – фононні дисперсійні криві  $\omega_{qj}$  та парціальні фононні густини станів  $g(\omega)$  (DOS)

За результатами аналізу фононних спектрів (рис. 4.3,  $v, z$ ) із застосуванням рівнянь (2.5–2.7) було встановлено температурні залежності термодинамічних характеристик фаз за сталого об'єму (рис. 4.4). Для кожної із фаз такі температурні залежності властивостей було встановлено для 10-ти надграток (рис. 4.5  $a, b$ ) різного об'єму. Це мало на меті подальшу апроксимацію термодинамічних властивостей методом квазігармонійного наближення.

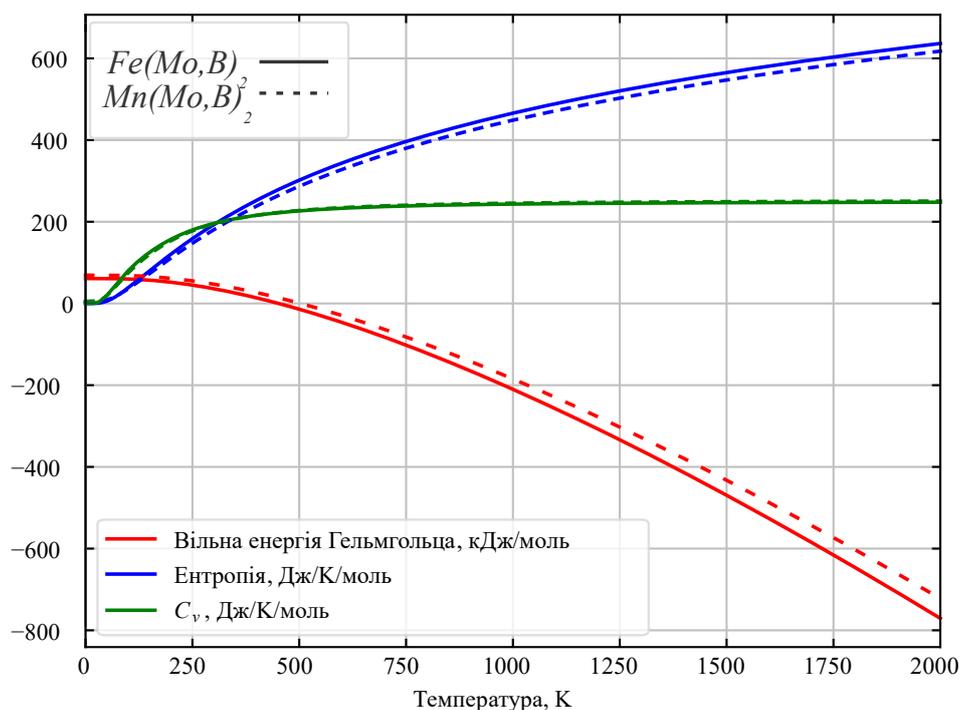


Рисунок 4.4 – Термодинамічні характеристики фаз  $Mo_2FeB_2$  та  $Mo_2MnB_2$ , розраховані за сталого об'єму

Результати екстраполяції енергій Гельмгольца фаз  $Mo_2FeB_2$  та  $Mo_2MnB_2$  різного об'єму відповідно до рівняння стану (EOS) [135] (рис. 4.5, а) було використано для встановлення температурної залежності параметрів Грюнайзена ( $\gamma(T)$ , відповідно до рівняння (2.8)) (рис. 4.5, б), який дозволяє встановлювати взаємозв'язок між термодинамічними властивостями за сталого об'єму та тиску. Таким чином, на основі отриманих даних було встановлено температурну залежність абсолютних значень енергії Гіббса (рис. 4.5, в), вираженої в eV для формульних одиниць фаз  $Mo_2FeB_2$  та  $Mo_2MnB_2$ . Такі значення не можуть бути безпосередньо використані під час процедури оптимізації термодинамічних параметрів, оскільки вони були отримані відповідно до вибраних PAW-псевдопотенціалів, які в абсолютних величинах не мають фізичного змісту. Разом з цим, значення модуля всебічного стиску та коефіцієнту термічного розширення, розраховані за рівняннями (2.10) та (2.11), відповідно, отримані на основі диференціювання енергії Гіббса за температурою, тому відображають конкретні властивості. За відомих температурних

залежностей  $C_v(T)$  (рис. 4.4),  $\gamma(T)$  (рис. 4.5, б) та  $\alpha(T)$  (рис. 4.6, б) відповідно до рівняння (2.12) було отримано температурні залежності питомої теплоємності за сталого тиску на моль формульної одиниці фази (рис. 4.5, в), яке може бути використано у процесі оптимізації моделі із використанням програмного модуля *PARROT*, а також температурні залежності модуля пружності  $B$  (рис. 4.6, а) та коефіцієнту термічного розширення (рис. 4.6, б). Співставлення розрахованих даних для  $Mo_2FeB_2$  та  $Mo_2MnB_2$  за сталого тиску показує, що у розглянутому температурному діапазоні значення модуля всебічного стиску для фази  $Mo_2MnB_2$  є нижчим на  $\sim 20$  ГПа порівняно із  $Mo_2FeB_2$ , тоді як значення коефіцієнту термічного розширення та питомої теплоємності у температурному діапазоні вище  $500$  К для фази  $Mo_2MnB_2$  є помітно вищими.

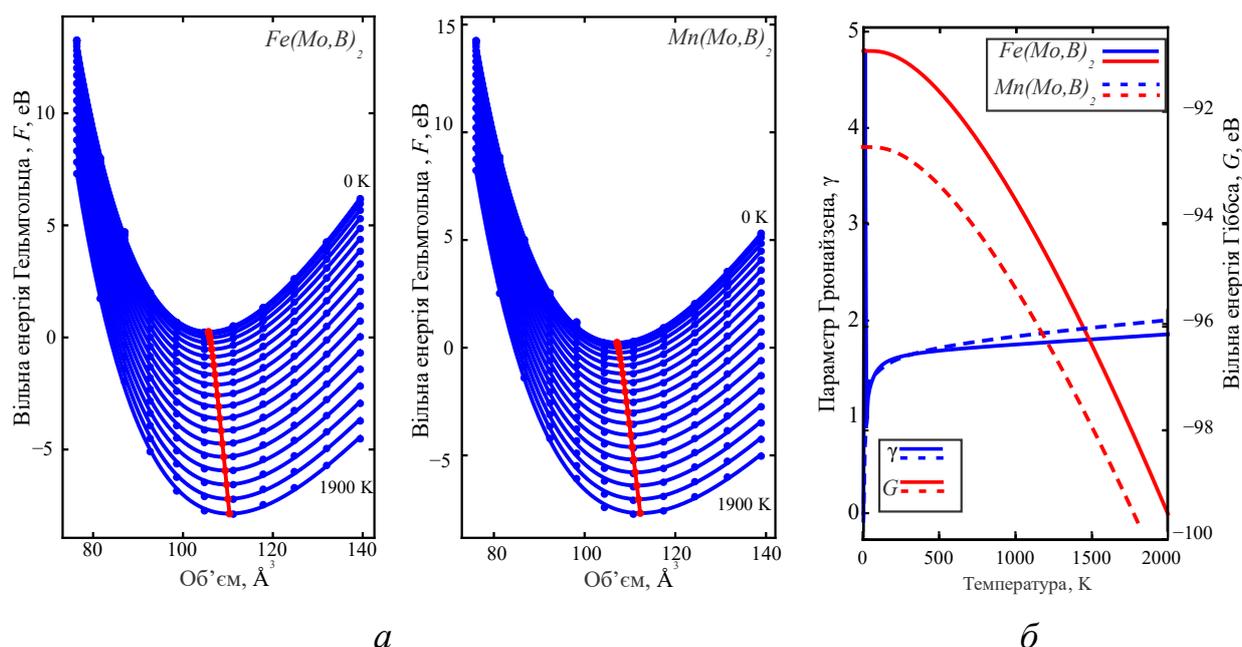


Рисунок 4.5 – Перехід від енергій Гельмгольца до енергій Гіббса методом *QHA* для фаз  $Mo_2FeB_2$  та  $Mo_2MnB_2$ : а – апроксимація енергії Гельмгольца для ґраток різного об'єму; б – температурна залежність параметру Грюнайзена та енергії Гіббса

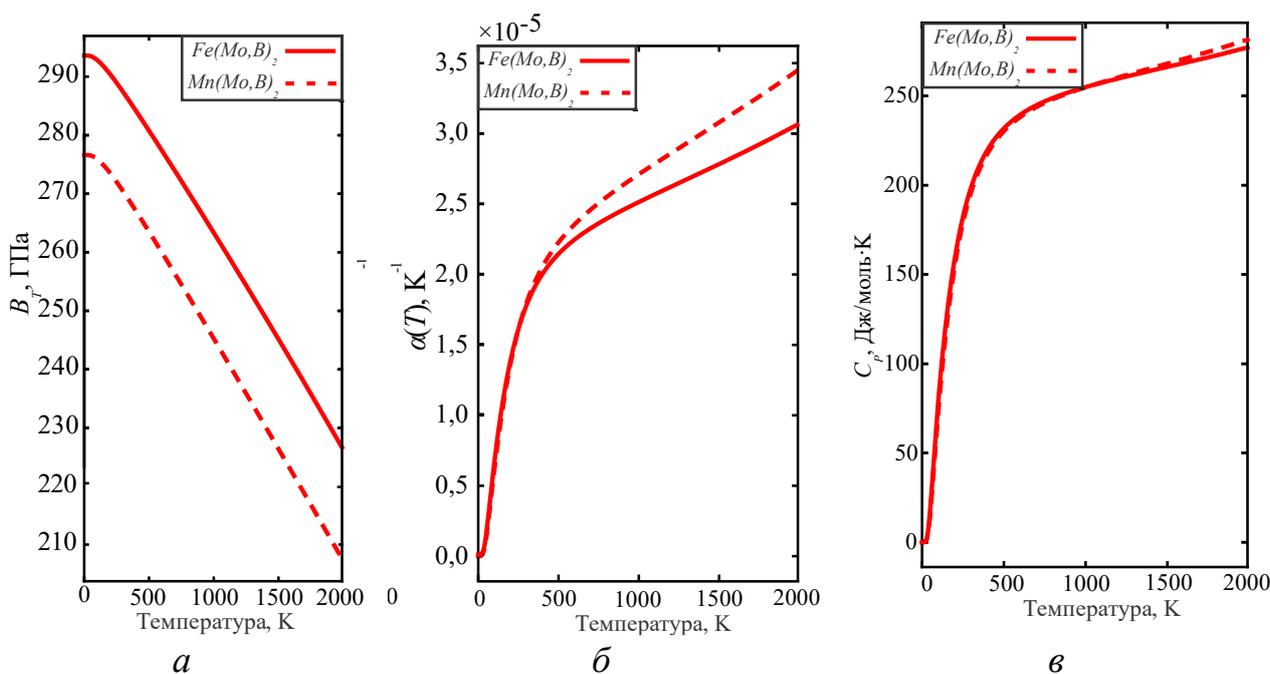


Рисунок 4.6 – Температурні залежності розрахованих фізичних характеристик  $Mo_2FeB_2$  та  $Mo_2MnB_2$ :  $\varepsilon$  – модуль всебічного стиску;  $\delta$  – коефіцієнт термічного розширення; питома теплоємність за сталого тиску

Відповідно до рекомендацій *Bo Sundman*, щодо параметрів процесу оптимізації, наведених у документації до коду *OpenCalphad* для отримання коректних значень параметрів моделі, поряд із питомою теплоємністю бажано оперувати відповідними значеннями ентропії. Для їх отримання енергію Гіббса, розраховану із використанням псевдопотенціалів та виражену в еВ було переведено у Дж/моль (із використанням константи Фарадея  $\sim 96485$  Кл/моль) та проведено чисельне диференціювання за температурою. У результаті було отримано температурні залежності ентропії (рис. 4.7) у вигляді, придатному для використання як експериментальної величини у процесі оптимізації термодинамічних параметрів.

Таким чином, було отримано необхідний набір необхідних параметрів для пошуку коефіцієнтів моделі  $a_n$ ,  $b_n$  та  $c_n$  у рівняннях (4.23) і (4.24) для опису фаз  $Mo_2FeB_2$  та  $Mo_2MnB_2$  в рамках моделі *CEF*: енергію формування із елементів за температур, співвідношення фаз за даної концентрації компонентів нижче

1100 K, температурні залежності питомої теплоємності та ентропії у діапазоні температур 0 – 1990 K.

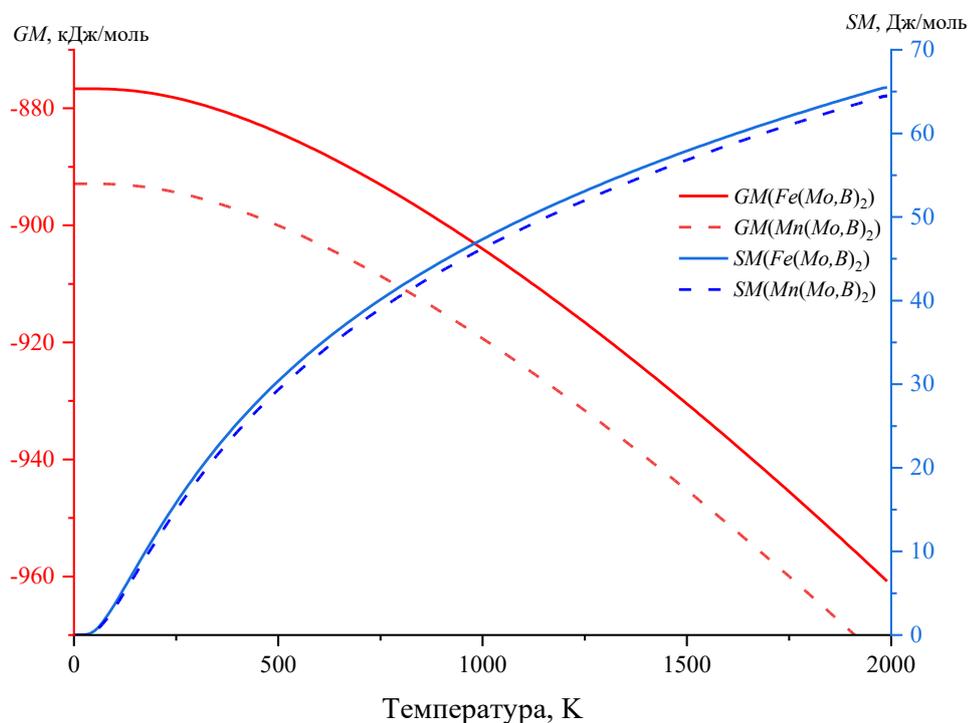


Рисунок 4.7 – Температурна залежність енергії Гіббса та ентропії фаз  $Mo_2FeB_2$  та  $Mo_2MnB_2$  визначені за сталого тиску

У результаті процедури оптимізації із використанням модуля *PARROT* було встановлено параметри термодинамічних *CEF* моделей фаз  $Mo_2FeB_2$  та  $Mo_2MnB_2$  у вигляді рівнянь (4.29) та (4.30), відповідно. Порівняння даних отриманих із використанням отриманих моделей із вхідними параметрами (рис. 4.8) показує достатньо високу відповідність : середні похибки у визначенні ентропії для  $Mo_2FeB_2$  та  $Mo_2MnB_2$  склали  $\sim 0.43$  та  $\sim 0.49$  Дж/моль·K, відповідно, а для питомої теплоємності  $\sim 2.06$  та  $2.22$  Дж/моль·K, відповідно. При цьому прогнозовані енергії формування було визначено із точністю  $\pm 1.25$  Дж/моль·K.

$$\begin{aligned} {}^{ref}G_{Fe:Mo:B}^{M_3B_2} &= -54850.033 - 19.202 \times T + 2.814 \times T \ln T \\ &+ 0.2 {}^{ref}G_{Fe}^{SER} + 0.4 {}^{ref}G_{Mo}^{SER} + 0.4 {}^{ref}G_B^{SER}, \end{aligned} \quad (4.29)$$

$$\begin{aligned} {}^{ref}G_{Mn:Mo:B}^{M_3B_2} &= -43794.911 - 20.621 \times T + 3.13 \times T \ln T \\ &+ 0.2 {}^{ref}G_{Mn}^{SER} + 0.4 {}^{ref}G_{Mo}^{SER} + 0.4 {}^{ref}G_B^{SER}. \end{aligned} \quad (4.30)$$

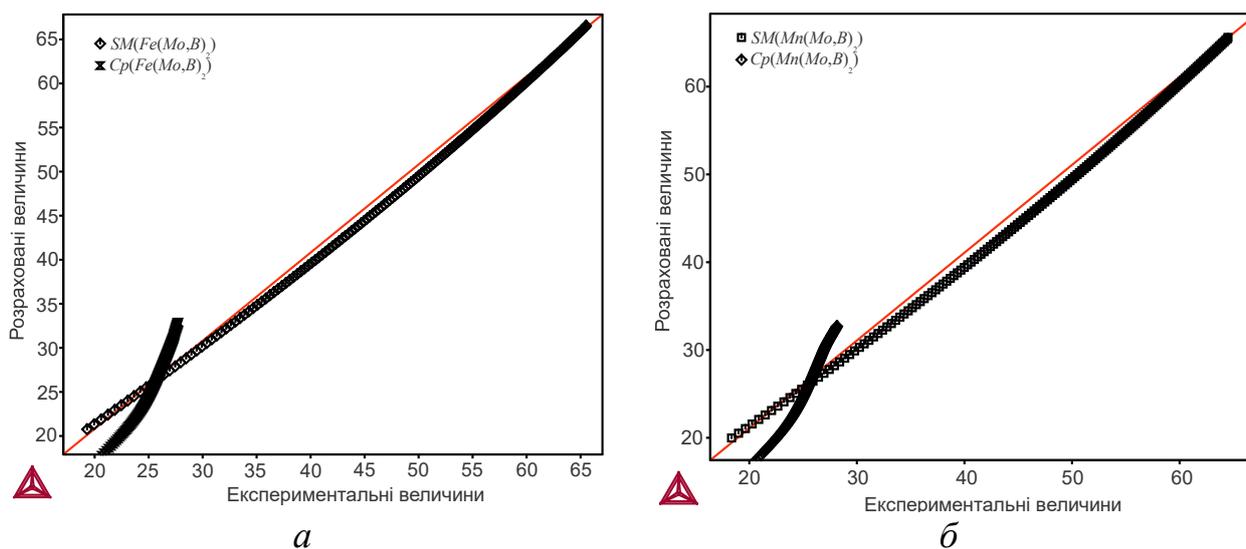


Рисунок 4.8 – Відповідність між експериментальними (*ab initio*) даними та величинами розрахованими відповідно до запропонованих моделей фаз для : а –  $Mo_2FeB_2$ ; б –  $Mo_2MnB_2$

Порівняння областей фазової рівноваги відповідно до ізотермічного січення системи  $Fe-Mo-B$  за 1323 K, побудованого із використанням оптимізованого параметру (4.29) інтегрованого у розроблену базу даних із експериментальними даними, наведеними у роботі [103] показує, що у більшості областей, важливих із практичної точки зору, зокрема тих, що збагачені залізом та містять фазу  $Mo_2FeB_2$  у рівновазі із іншими боридами дослідні дані відтворюються із високою точністю (рис. 4.9). Основні відмінності між розрахованими та експериментальними даними закономірно спостерігаються в областях існування твердих розчинів на основі поліморфних  $\alpha$  та  $\beta$  модифікацій заліза та бориду  $MoB$ , а також чистого  $B$ . Це зумовлено специфікою отримання дослідних даних, яка полягала у тривалому ізотермічному відпалі сплавів, отриманих електродуговим сплавленням та їх подальшого аналізу із використанням рентгенівського фазового та мікрорентгеноспектрального аналізу за стандартних умов. У результаті порівняння температурних залежностей енергії Гіббса фази  $Mo_2FeB_2$  розрахованих із використанням запропонованої моделі та відповідно до даних, що містяться у комерційній версії бази даних  $TCFE12$  компанії *Thermo-Calc* (рис. 4.10) видно, що значення

останніх є дещо вищими у всьому температурному діапазоні, проте тенденції до зниження при підвищенні температури в обох випадках аналогічні, а різниця значень не перевищує 1 ккал/моль (4200 Дж/моль). Дослідних даних та відповідних термодинамічних параметрів для фази  $Mo_2MnB_2$  у науковій періодиці та комерційних базах даних не наведено, тому результати отримані із використанням параметра (4.30) порівнювались із даними для експериментальних сплавів для наплавлення.

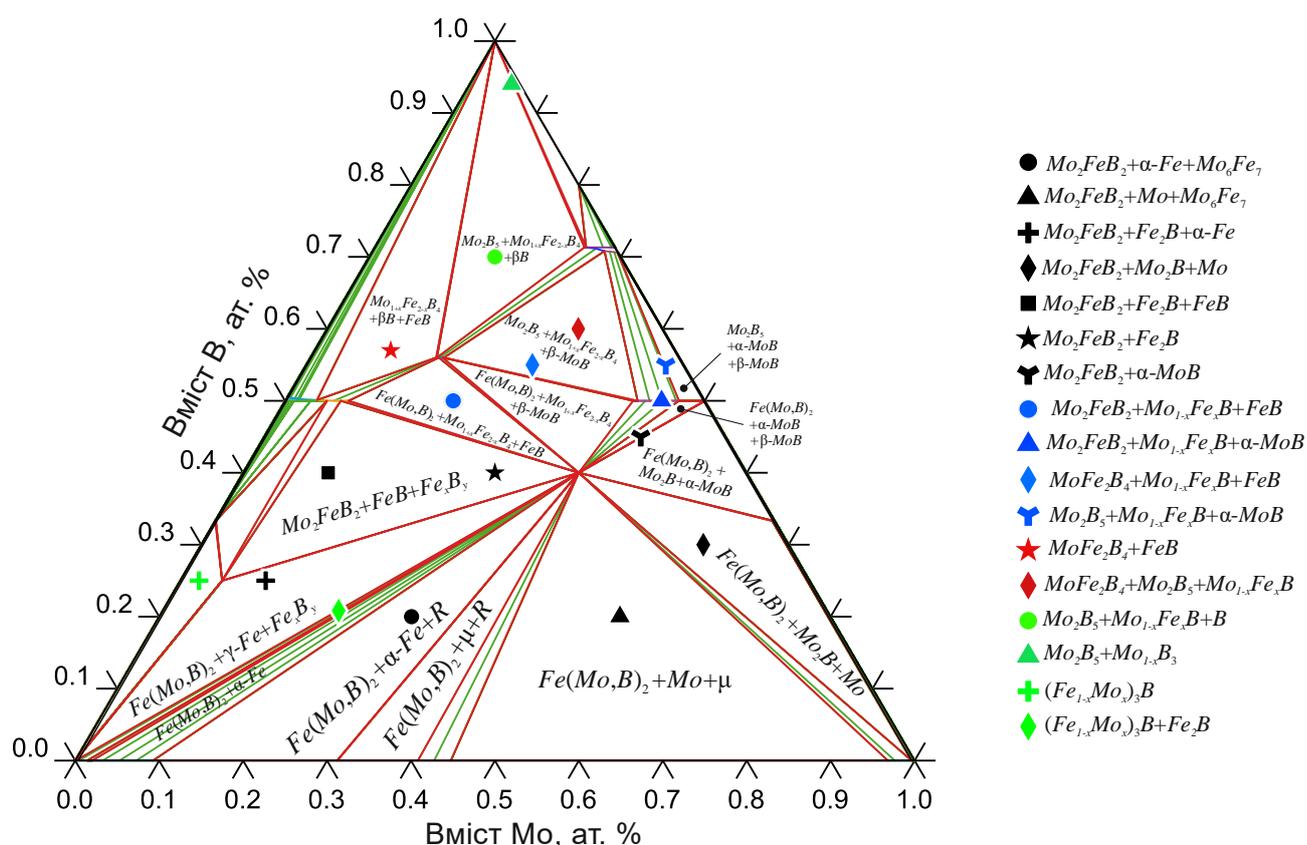


Рисунок 4.9 – Розраховане ізотермічне січення системи  $Fe-Mo-B$  за 1323 K (суцільні лінії – результат розрахунку, точки – експериментальні дані роботи [103])

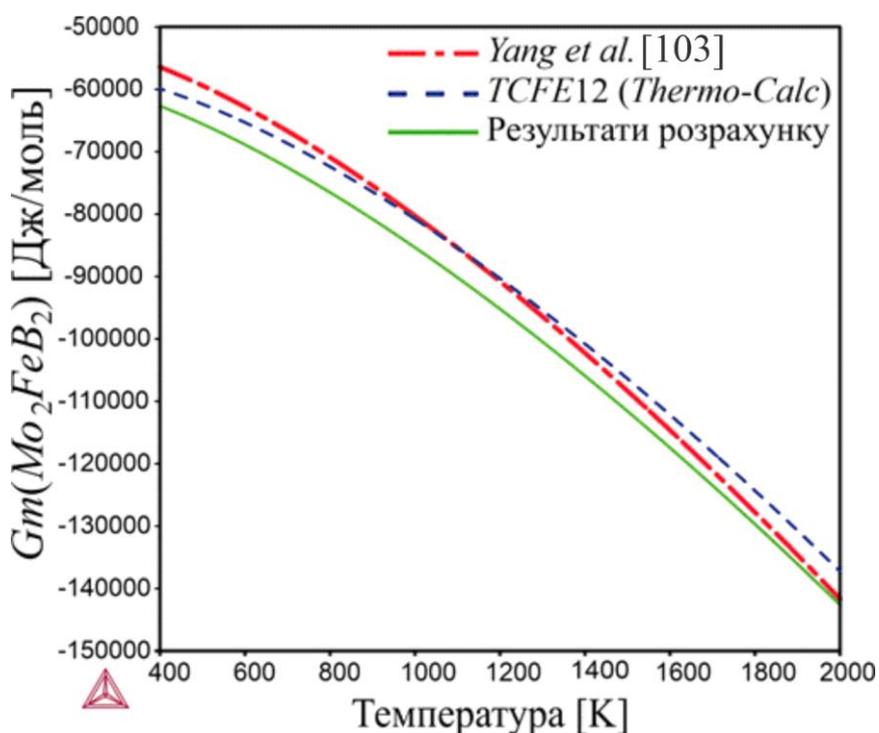


Рисунок 4.10 – Температурні залежності енергії Гіббса фази  $Mo_2FeB_2$ , розраховані із використанням оптимізованого параметра (4.29) та із використанням бази даних *TCFE12* та даних роботи [103]

Для визначення енергії формування твердих розчинів було зроблено припущення про переважне розчинення атомів  $Mn$  у фазі  $Mo_2FeB_2$  шляхом заміщення атомів в межах підґратки зайнятої атомами заліза. Таке припущення базувалось на близькості властивостей  $Fe$  та  $Mn$  згідно із правилами Юм-Розері, результатах розрахунків електронної структури проведених у підрозділі 3.4. Крім цього, було враховано результати робіт, у яких на основі дослідження процесів структуроутворення та властивостей керметів на основі  $Mo_2FeB_2$  було встановлено значний вплив  $Mn$ , як на розміри та форму боридної фази так і на рівень механічних та триботехнічних характеристик [268,269]. Таким чином, гіпотетичний твердий розчин відповідав узагальненій формулі  $\{Fe, Mn\}_{0,2}^I\{Mo\}_{0,4}^{II}\{B\}_{0,4}^{III}$ , а його аналіз проводився із використанням методу кластерного розширення із використанням коду *ATAT* [150] за алгоритмом, наведеним на рис.2.2. Для аналізу було використано 121 кластер (у 4 рази більше ніж нижня межа рекомендованої кількості), які імітували часткові випадки

невпорядкованих твердих розчинів із різним вмістом *Mn*. Енергетичні розрахунки було проведено із використанням коду *VASP* із використанням стандартних налаштувань рівня точності розрахунку наведених у документації до коду *ATAT* для феромагнітного стану. Аналіз розрахованих енергій (рис. 4.11), показує, що ряд структур характеризуються позитивними значеннями енергії змішування, тобто такі конфігурації є нестабільними за умов розрахунку (0 K). З іншого боку найбільш стабільні конфігурації відповідають високим (понад 50 ат. %) концентраціям розчиненого *Mn*. Апроксимація отриманих даних із використанням параметрів, що описують ефективні кластерні взаємодії (*ECl*) (рис. 4.12) характеризується точністю, достатньою для подальшої екстраполяції даних на температурні діапазони важливі із практичної точки зору.

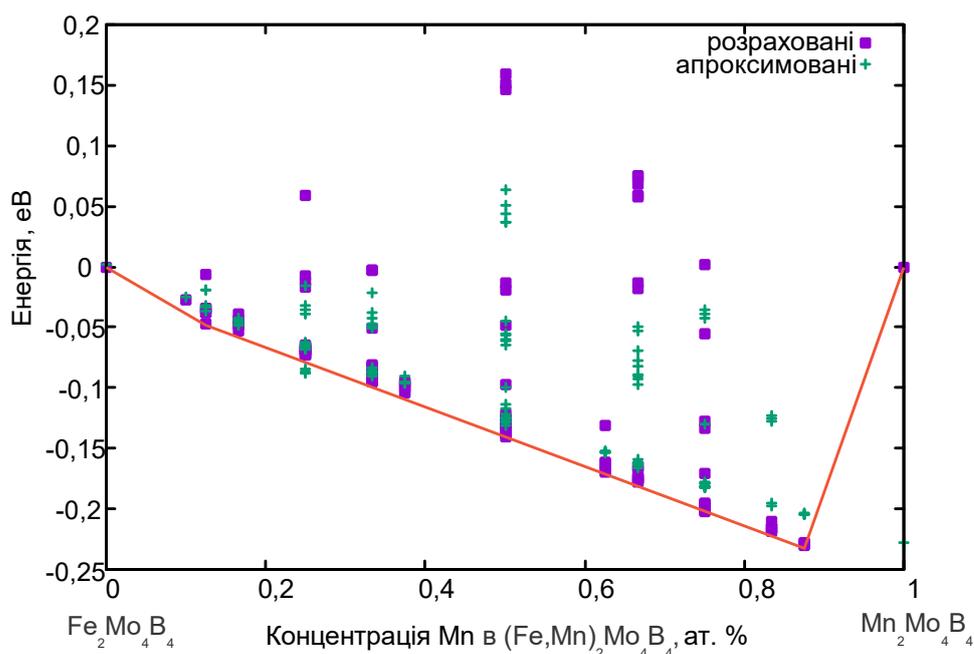
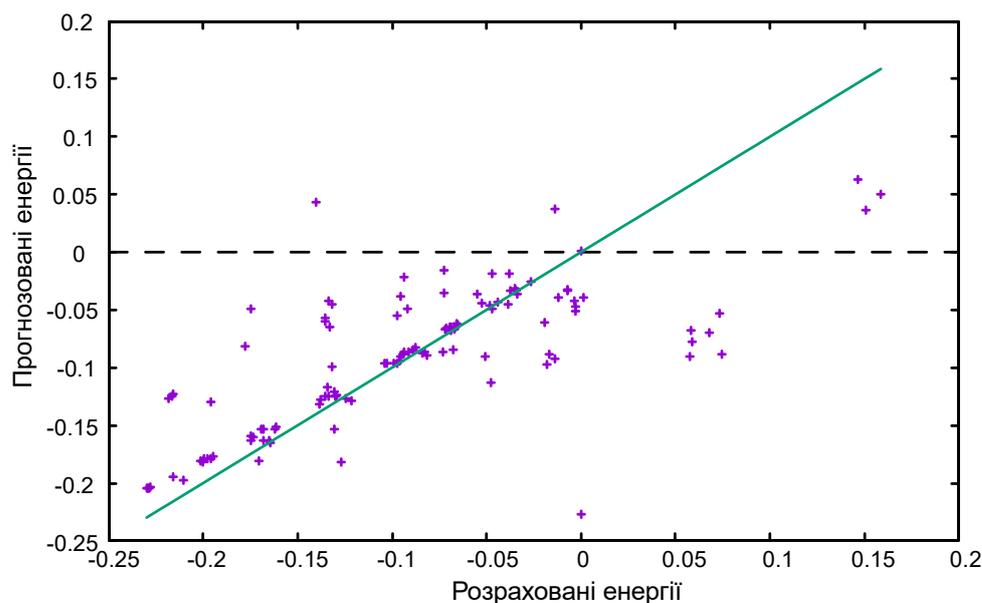


Рисунок 4.11 – Концентраційна залежність псевдобінарної енергії змішування твердих розчинів  $(Fe,Mn)_2(Mo)_4(B)_4$ ;



4

Рисунок 4.12 – Апроксимація розрахованих енергій змішування твердих розчинів із використанням параметрів *ECI*.

У результаті екстраполяції даних розрахованих параметрів *ECI* методом молекулярної динаміки із використанням коду *emc2* [151] для температур 1000, 1200, 1400, 1600, 1800 та 2000 K, було отримано концентраційні залежності надлишкової енергії  $^{ex}G^{M_3B_2}$  (рис. 4.13), необхідної для опису повної енергії Гіббса твердого розчину  $(Fe,Mn)(Mo,B)_2$  відповідно до термодинамічної моделі *CEF* рівняння (4.21). Значення надлишкової енергії було використано у процедурі оптимізації, із використанням модуля *PARROT*, для встановлення невідомих постійних  $V1$  та  $V2$  у рівнянні, що визначає взаємодію *Fe* та *Mn* у твердому розчині  $(Fe_{1-x}Mn_x)_{0.2}(Mo,B)_{0.4}$ :

$$L_{Fe,Mn:Mo:B}^{M_3B_2} = V1 + V2 \times T. \quad (4.31)$$

За підсумками процедури оптимізації (рис. 3.14) результуюче значення параметра взаємодії  $L_{Fe,Mn:Mo:B}^{M_3B_2}$  у рівнянні (4.21), яке забезпечує достатньою високу відповідність між розрахованими та експериментальними даними було визначено як:

$$L_{Fe,Mn:Mo:B}^{M_3B_2} = -11710,385 - 13,203 \times T. \quad (4.32)$$

Таким чином, використання параметру взаємодії (4.32) дозволяє прогнозувати розчинність  $Mn$  у фазі  $Mo_2FeB_2$  у діапазоні температур, характерних для формування структури сплавів для наплавлення  $Fe-Mn-Mo-B-C$ .

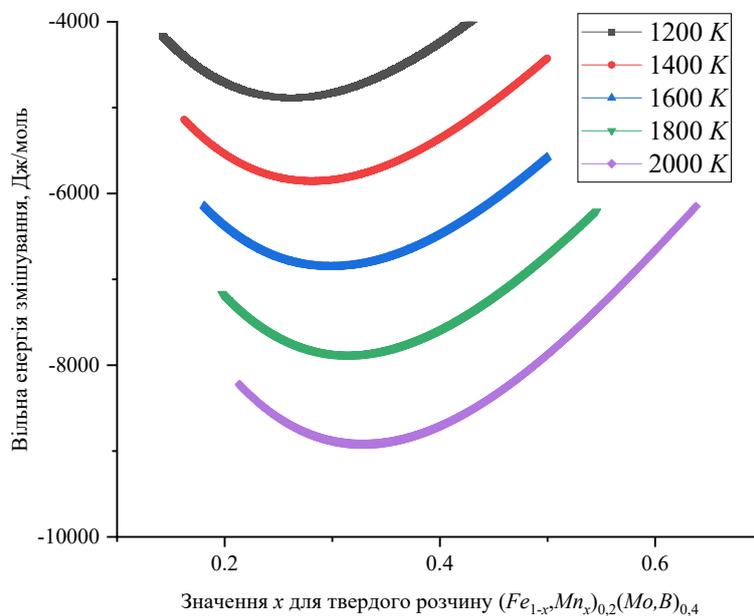


Рисунок 4.13 – Розраховані ізотерми концентраційних залежностей псевдобінарної енергії змішування твердих розчинів  $Mo_2(Fe_{1-x}Mn_x)B_2$

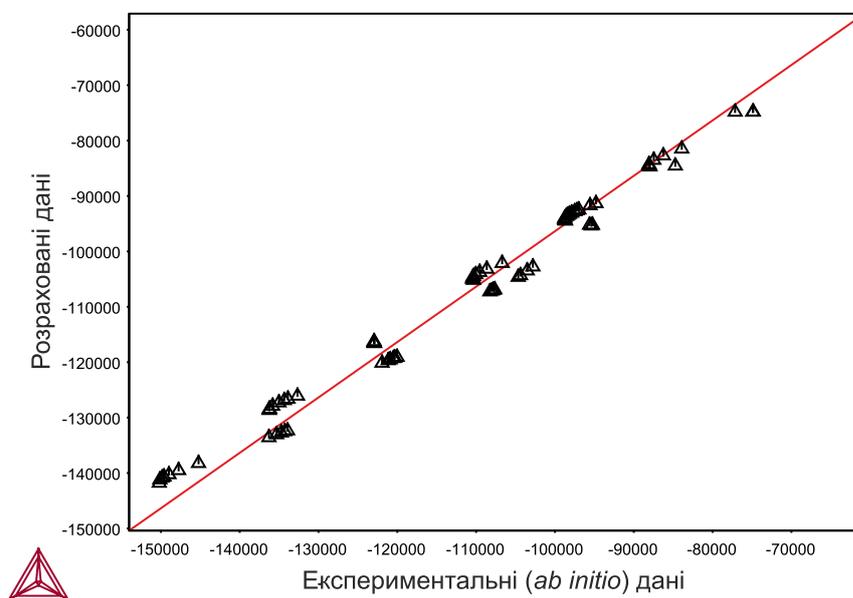


Рисунок 4.14 – відповідність між значеннями енергії Гіббса розчину  $(Fe_{1-x}Mn_x)(Mo,B)_2$ , визначеними на основі *ab initio* розрахунків та за термодинамічною моделлю із оптимізованим параметром взаємодії (4.32)

### 4.3 Визначення термодинамічних параметрів для твердих розчинів $Mn$ в карбідних фазах типу $MC$ ( $M=Ti, Nb, Mo, V$ )

Для окремо взятих карбідних фаз системи  $Fe-Mn-Me-C$ , де  $M = Ti, Nb, Mo, V$  температурні залежності енергії Гіббса є відомими, зокрема за літературними даними [33] (табл. 4.2), проте термодинамічних параметрів, які визначають розчинність  $Mn$  у карбідних фазах  $MC$  систематизованих літературних даних немає. Проте, такі параметри важливі, з огляду на те, що у ряді випадків за умов спікання карбідосталей зі зв'язкою на основі сталі Гадфільда має місце інтенсивний перерозподіл  $Mn$  між сталеву та карбідною фазами, який призводить суттєвої втрати їх властивостей. Тому прогнозування рівноважної концентрації  $Mn$  у діапазоні температур характерних для процесу наплавлення дає можливість оцінити ступінь зміни їх властивостей порівняно із базовим. Для кількісної оцінки характеру стабільності неупорядкованих розчинів у системі  $Fe-Mn-Me-C$  було застосовано енергетичні розрахунки кластерів, що імітують тверді розчини  $(M,Mn)C$  із використанням коду *ATAT*. Результати розрахунку енергії формування для понад 50 кластерів, які імітують тверді розчини в межах кожної із систем  $Fe-Mn-Me-C$  показують, що енергія змішування ( $H^{mix}$ ) значно залежить від виду карбідної фази. Так, у випадку розчинів  $(Nb,Mn)C$  (рис. 4.15, а) ентальпія змішування характеризується позитивними величинами для усіх кластерних структур. Це свідчить про те, що формування пар  $Nb-Nb$  у всіх випадках є енергетично вигідним. Як наслідок цього, для даного випадку слід очікувати високих додатних значень параметра  $L_{Nb,Mn:C}^{NbC}$ , відповідно до рівняння (4.2) та вкрай низької розчинності  $Mn$  у карбідній фазі. Для твердих розчинів на основі  $TiC$  та  $VC$  додатними значеннями характеризується переважна більшість структур (рис. 4.15, б, в), проте в областях високих концентрацій  $Mn \sim 80$  ат. % окремі структури характеризуються від'ємними значеннями  $H^{mix}$ , тобто є стабільними. Порівняння  $H^{mix}$ , для таких структур для  $TiC$  та  $VC$  показує, що для твердих розчинів  $(V,Mn)C$  її значення будуть дещо нижчими, тобто розчинність  $Mn$  у даній фазі буде вищою. Таким чином, на відміну від  $NbC$  у твердих розчинах  $(V,Mn)C$  і  $(Ti,Mn)C$  можуть формуватись окремі комплекси, які

містять зв'язки  $Mn-Mn$ ,  $Mn-Ti(V)$  стабільність яких у комбінації із вуглецем є вищою ніж  $Ti(V) - Ti(V)$ . Для твердих розчинів  $(Mo,Mn)C$  (рис. 4.15, *г*) подібно до розчинів  $(V,Mn)C$  та  $(Ti,Mn)C$  для переважної кількості кластерів характерні додатні значення  $H^{mix}$ , разом цим частка стабільних структур, а також та їх відповідних від'ємних значень  $H^{mix}$  є порівняно вищими. Це свідчить про те, що серед розглянутих карбідних фаз найвища розчинність  $Mn$  буде спостерігатись для карбідної фази  $MoC$ . Однак, слід зазначити, що у чистому вигляді карбідні фази  $MoC$  та  $MnC$  не є стабільними відповідно до рівноважних діаграм стану  $Mo-C$  та  $Mn-C$ , тому характеристики твердих розчинів  $(Mo,Mn)C$  можуть розглядатись лише як компоненти більш складних систем відповідно до рівняння (4.20).

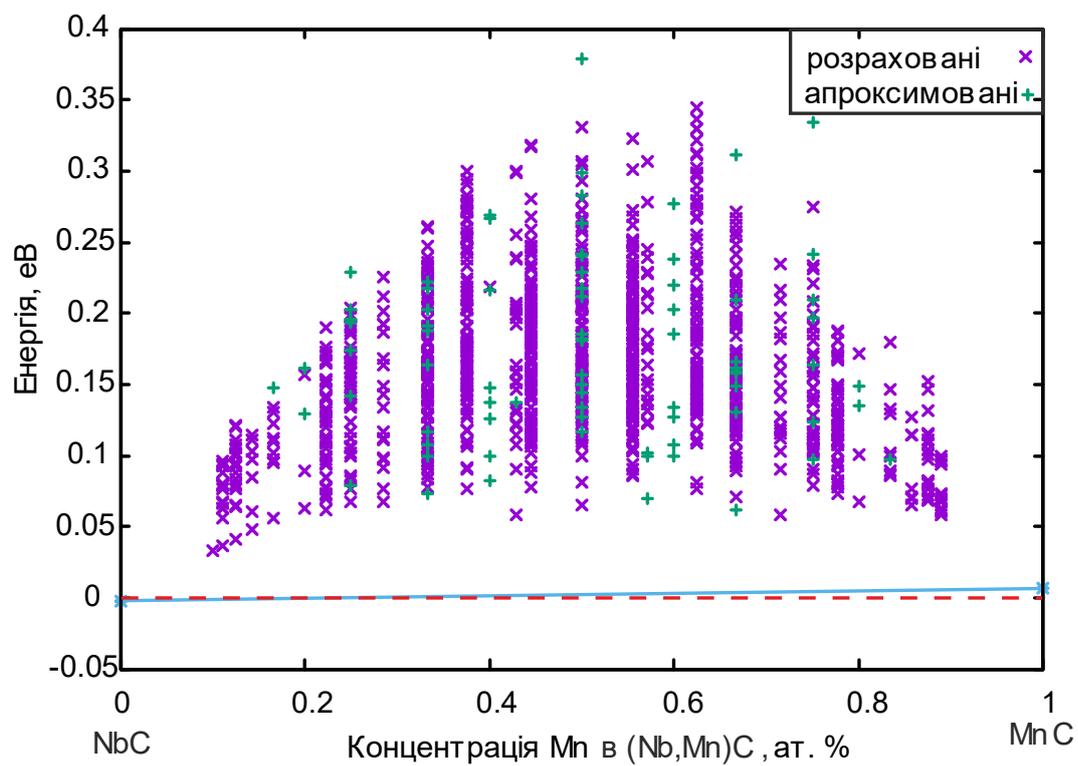
Кількісна оцінка параметрів взаємодії, необхідних для підстановки у рівняння (4.20) з метою подальшого встановлення перерозподілу  $Mn$  у фазах проводилась із використанням методу спеціальних квазінепорядкованих структур (*SQS*) шляхом використання коду *SQS2TDB* [153]. Для розрахунку було використано псевдопотенціали *GBRV* із рекомендованими набором параметрів розрахунку. Як базову модель для генерації структур із різним співвідношенням компонентів було використано ГЦК структуру *NaCl*. За результатами аналізу було встановлено наступні параметри що визначають надлишкову енергію:

$$L_{Nb,Mn:C}^{FCC A1} = +47729.4 \quad (4.33)$$

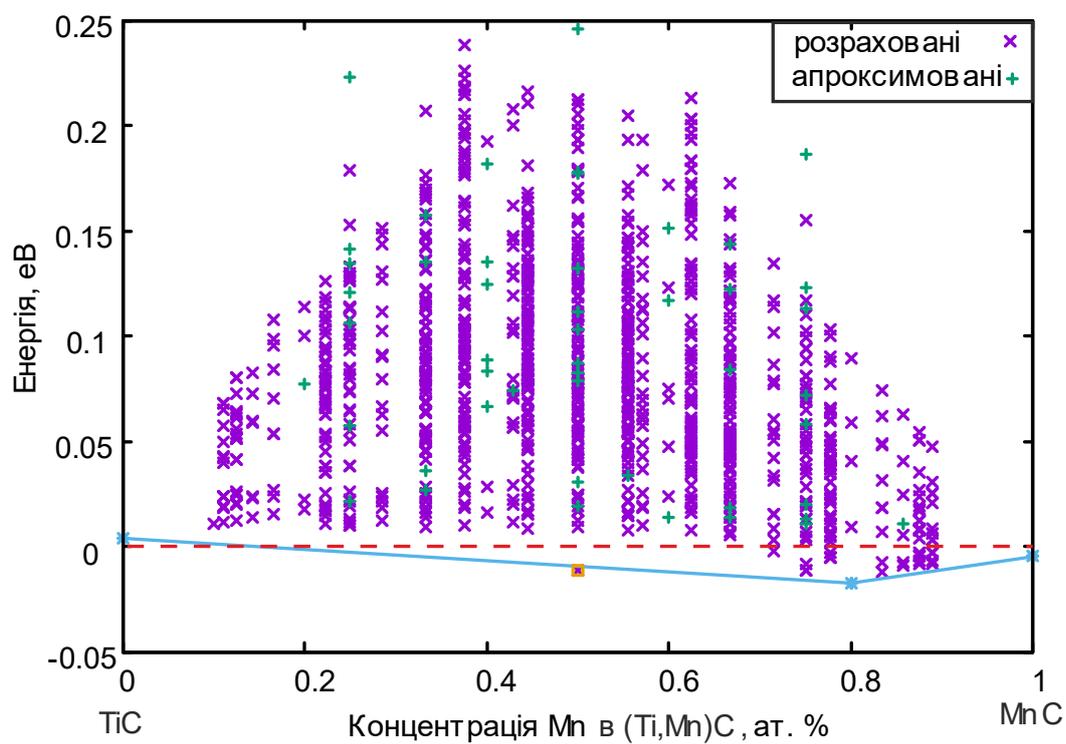
$$L_{Ti,Mn:C}^{FCC A1} = +21062.7 \quad (4.34)$$

$$L_{V,Mn:C}^{FCC A1} = +1592.0 \quad (4.35)$$

$$L_{Mo,Mn:C}^{FCC A1} = -10232.3 \quad (4.36)$$

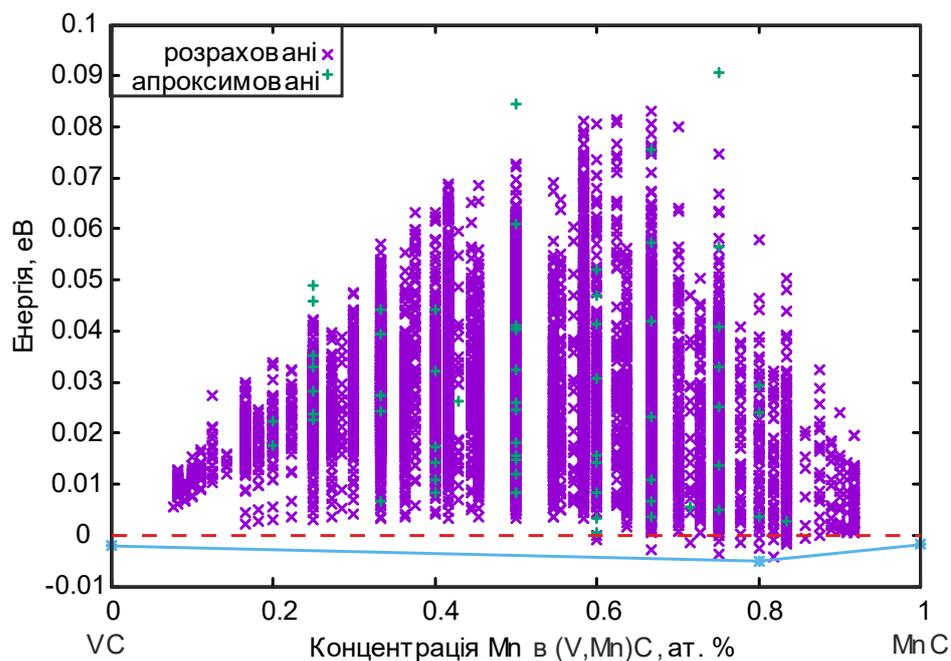


a

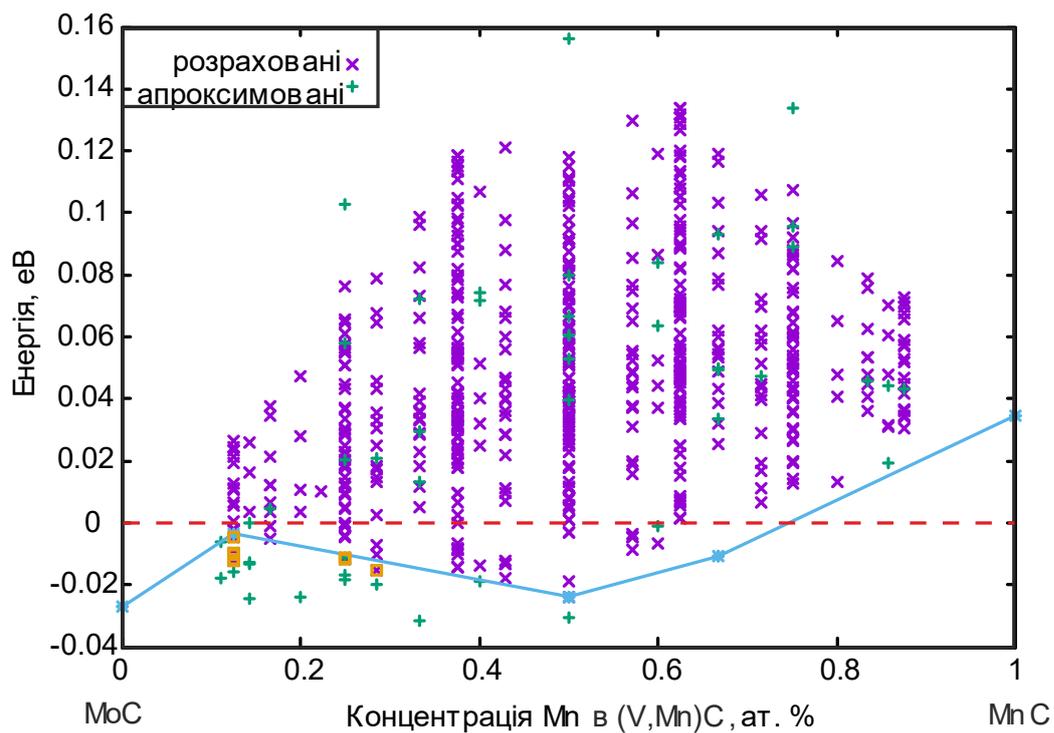


б

Продовження рис. 4.15



в



з

Рисунок 4.15 – Концентраційні залежності псевдобінарної енергії змішування твердих розчинів  $Mn$  у карбідних фазах; а –  $NbC$ ; б –  $TiC$ ; в –  $VC$ ; з –  $MoC$

Аналіз розрахованих параметрів (4.33)–(4.35) показує, що стабільність карбідної фази при взаємодії із марганцевою сталлю виражена через розчинність  $Mn$  зростає у напрямку  $MoC \rightarrow VC \rightarrow TiC \rightarrow NbC$ .

#### 4.4 Формування фазового складу покриттів систем легування $Fe-Mn-C$ та $Fe-Mn-Si-C$ за рівноважних умов

Важливою вимогою, яка ставиться до наплавлених покриттів на основі високомарганцевих сталей є їх технологічність, яка у тому числі визначається і можливістю отримання однофазової аустенітної структури без використання додаткових технологічних операцій, спрямованих на підвищення швидкості охолодження із аустенітної області з метою фіксації структури. З цієї позиції раціональним підходом є додаткове легування високомарганцевої сталі елементами, які додатково стабілізують аустенітну фазу ( $Ni$ ) та (або) гальмують утворення цементиту. В останньому випадку раціональним з економічної та технологічної точки зору є використання кремнію в ролі елемента, який ускладнює формування цементиту. У цьому випадку, необхідним є визначення раціональних концентраційних діапазонів легування  $Si$  шляхом аналізу відповідних діаграм стану та встановлення характеру дифузійних процесів. Результати порівняння розрахованого ізотермічного січення для системи  $Fe-Mn-C$  із використанням розробленої бази даних та експериментальних даних наведених у роботі [270] показує хорошу відповідність, яка свідчить про адекватність вибраних моделей та їх параметрів та дозволяє розширити концентраційні та температурні діапазони розрахунків.

Як видно із рис. 4.16 за температури  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  у системі  $Fe-Mn-C$  за рівноважних умов стабільними фазами є тверді розчини на основі цементиту ( $(Fe, Mn)_3C$ ), карбідів марганцю різного стехіометричного складу ( $(Mn, Fe)_{23}C_6$ ,  $(Mn, Fe)_7C_3$  та  $(Mn, Fe)_5C_2$ ), марганцевий аустеніт (А) і графіт (Гр.). У кутах багатих  $Mn$  та  $Fe$  аустеніт існує у рівновазі із твердим розчином на основі  $\beta$ - $Mn$  та феритом, відповідно. При концентрації  $C \leq 0.1$  ат. % існує однофазова аустенітна область, ширина якої при зростанні вмісту  $Mn$  збільшується.

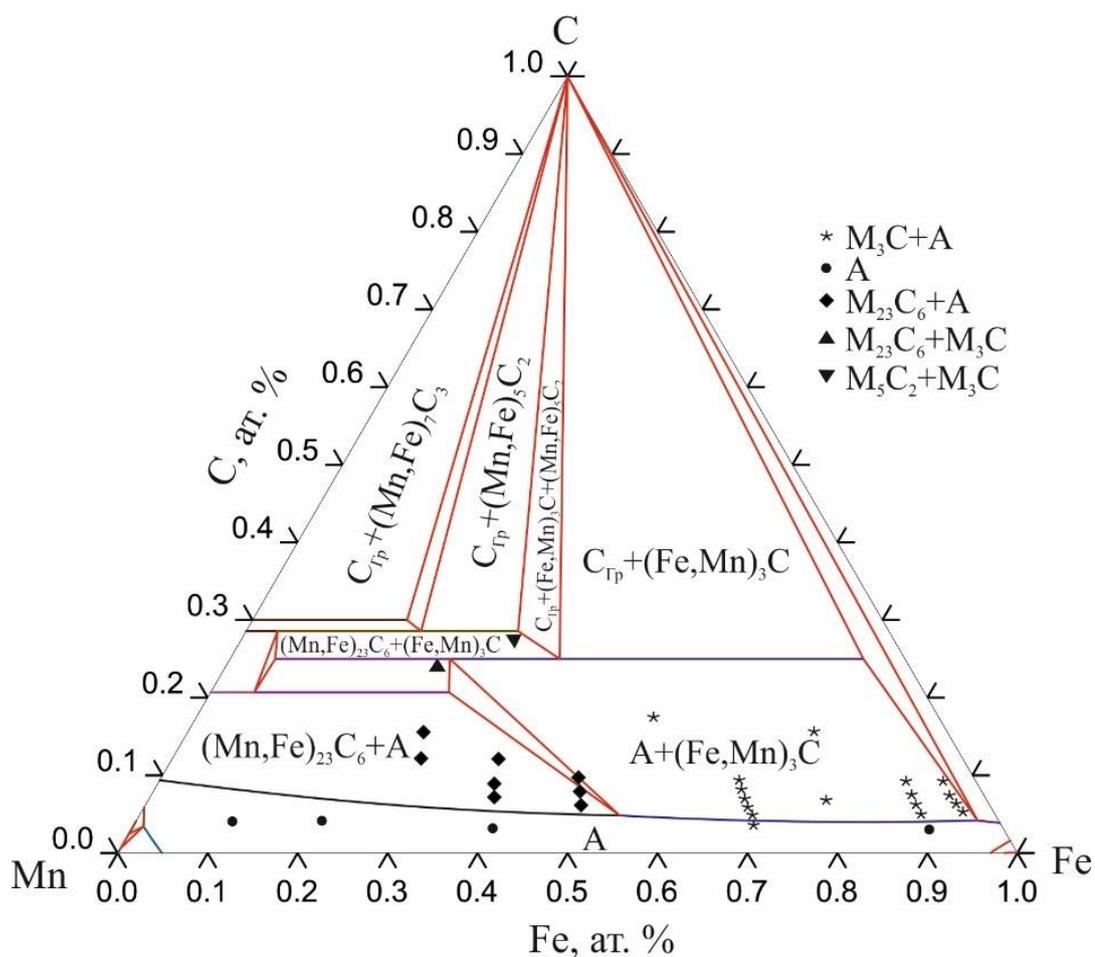


Рисунок 4.16 – Ізотермічне січення системи  $C-Fe-Mn$  при  $T = 800\text{ }^{\circ}C$  (суцільні лінії – результат розрахунку, точки – експериментальні дані роботи [270])

Відповідно до практики наплавлення перспективними матеріалами для нанесення електродугових покриттів є залізо-марганцеві сплави із вмістом вуглецю  $\leq 2$  мас. %. Процес формування їх структури (рис. 4.17) складається із кристалізації аустеніту, охолодження в однофазовій аустенітній області, температурний інтервал існування якої зменшується при збільшенні вмісту вуглецю, виділення цементиту із аустеніту та перетворення аустеніту у ферито-цементитну суміш.

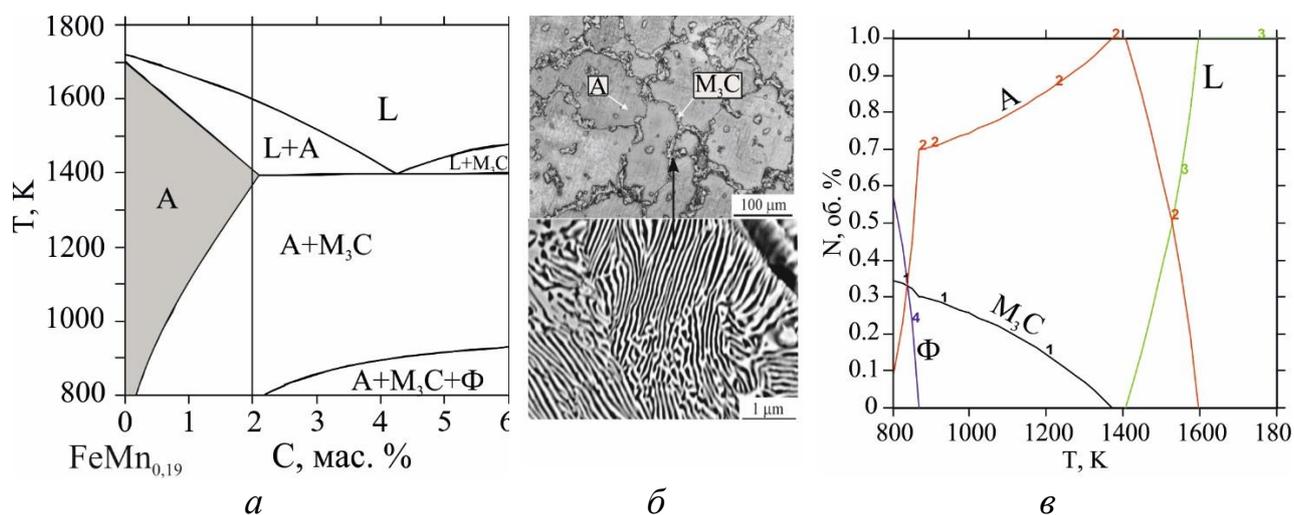


Рисунок 4.17 – Рівноважний фазовий склад сплавів для наплавлення системи легування  $Fe-Mn-C$ : *a* – політермічне січення системи по лінії  $FeMn_{0.19} - C$ ; *б* – структура сплавів у двофазовій області  $A+M_3C$ ; *в* – температурна залежність кількості фаз

Стадія виділення цементиту по границях зерен є найбільш небезпечною з позиції забезпечення експлуатаційних властивостей напавленого шару, оскільки супроводжується збідненням аустеніту марганцем, який входить до складу цементитної фази у значних кількостях (до 30 ат. %). Це негативно відображається на його механічних властивостях через повну або часткову втрату здатності до деформаційного зміцнення. З метою гальмування проходження стадії виділення цементиту деякі виробники електродних матеріалів на основі високомарганцевих сталей в інструкціях до їх використання вказують на необхідність забезпечення швидкого охолодження у процесі та після нанесення покриття.

Ефективне гальмування зародження та росту цементиту досягається при легуванні сталей та чавунів кремнієм, оскільки кремній сповільнює дифузійну рухливість вуглецю в аустеніті, фериті та мартенситі [271]. Крім того, легування кремнієм сприяє забезпеченню високого рівня технологічних властивостей сплавів на основі  $Fe$  при електродуговому напавленні, зокрема високий ступінь розтікання розплаву та змочуваність ним підкладки. За результатами розрахунків для сталевого розплаву у діапазоні температур 1500–1650 °C підвищення вмісту

*Si* від 0 до 8 мас. % у сплаві *Fe-19Mn-2C* призводить до практично лінійного зниження поверхневого натягу на  $\sim 8\%$ . Для аналогічного температурно-концентраційного діапазону зміна динамічної в'язкості має більш складний характер, а саме у діапазоні від 0 до  $\sim 2$  мас. % в'язкість розплаву зростає після чого подальше додавання *Si* призводить до зниження в'язкості (рис. 4.18).

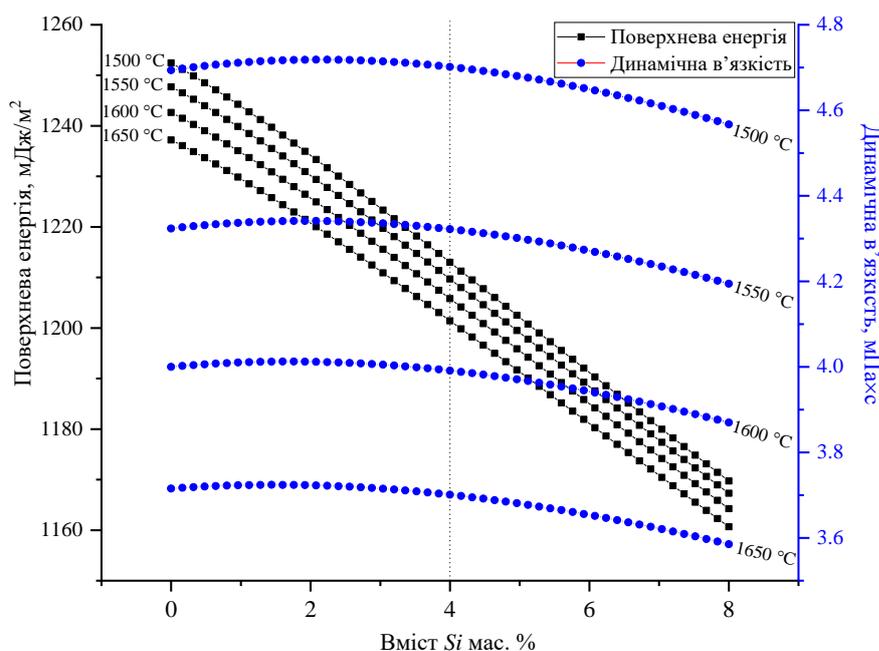


Рисунок 4.18 – Температурно-концентраційні залежності динамічної в'язкості та поверхневого натягу розплавів високомарганцевих сталей (*Fe-19Mn-2C*), легованих *Si*

Захист наплавленого металу від атмосферного кисню може бути досягнуто через введення до складу сплаву кремнію у кількості до 4 мас. %. Крім того, наявність кремнію зменшує ступінь вигорання марганцю у процесі горіння електричної дуги, оскільки оксид кремнію  $SiO_2$  є більш термодинамічно стабільний ( $\Delta H_{298} = -910$  кДж/моль) порівняно із оксидом марганцю  $MnO_2$  ( $\Delta H_{298} = -520$  кДж/моль).

Процес формування структури сплаву *Fe-19Mn-2C* при додаванні 4 мас. % *Si* змінюється за рахунок зсуву точки, що визначає максимальну розчинність *C*, *Mn* та *Si* в аустеніті в сторону нижчих концентрацій та підвищення стабільності

фериту і карбідних фаз (рис. 4.19). Він включає наступні стадії: кристалізацію аустеніту із розплаву; евтектичний розпад розплаву за схемою:  $L \rightarrow A + M_3C$ ; виділення цементиту із аустеніту; розпад аустеніту на ферито-цементитну суміш.

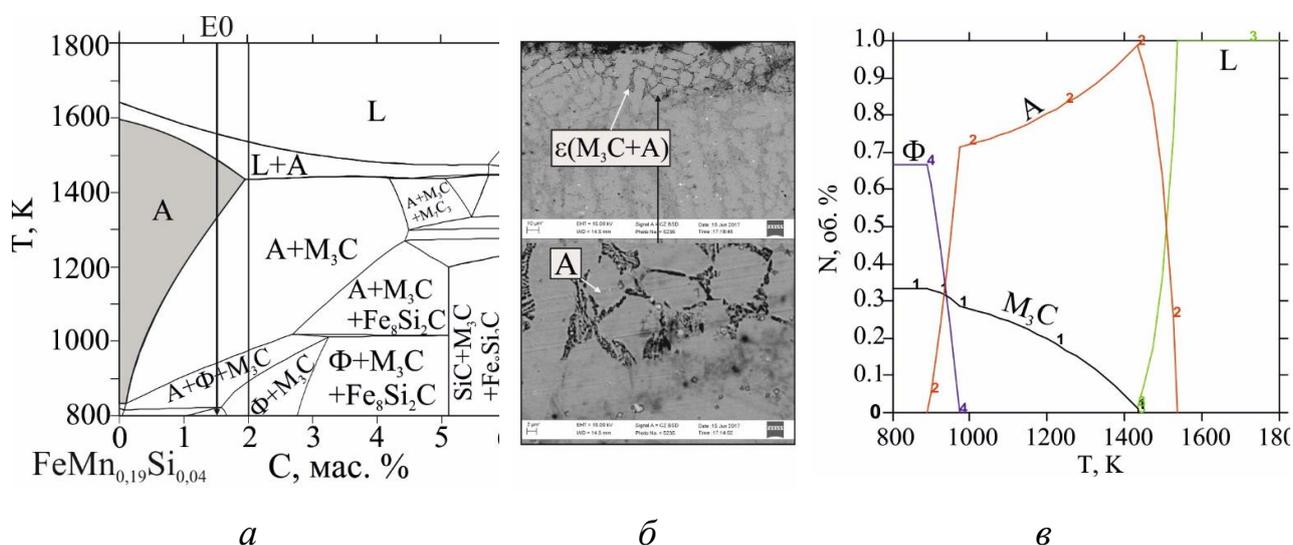


Рисунок 4.19 – Рівноважний фазовий склад сплавів для наплавлення системи легування  $Fe-Mn-C-Si$ : *a* – політермічне січення системи по лінії  $Fe-19Mn-4Si-C$ ; *б* – структура сплавів у двофазовій області  $A+M_3C$ ; *в* – температурна залежність кількості фаз

Таким чином, основною відмінністю процесу формування високомарганцевих сплавів легованих кремнієм від нелегованих аналогічного складу, є проходження евтектичної реакції розпаду розплаву на аустеніто-цементитну суміш, яка кристалізується по границях аустенітних зерен у вигляді прошарків товщиною до 4 мкм. Отже, в обох випадках негативний вплив на механічні властивості відбувається за рахунок появи цементитної фази різними механізмами. Отже, коректна оцінка можливості утворення цементиту у двофазовій області  $A+M_3C$  може бути здійснена шляхом переходу від рівноважних до нерівноважних умов, які відповідають термічному циклу наплавлення.

#### 4.5 Розрахунок термічного циклу та аналіз дифузійних процесів під час наплавлення порошковими стрічками системи *Fe-Mn-C-Si*

На фазовий склад та, відповідно, властивості наплавлених шарів, отриманих із використанням матеріалів на основі високомарганцевої сталі суттєво впливають умови охолодження, оскільки вони визначають ступінь наближеності фазового складу до рівноважного. Враховуючи, що у випадку високомарганцевої сталі найбільш сприятливий рівень властивостей досягається за умов однофазової аустенітної структури, яка є нерівноважною за стандартних умов (рис. 4.17, рис. 4.19), аналіз кінетики перетворень, які відбуваються відповідно до конкретного термічного циклу наплавлення є важливим критерієм оцінки експлуатаційних властивостей наплавленого шару.

Враховуючи, що деталі які наплавляють із використанням електродів на основі марганцевої сталі як правило є крупногабаритними (зуби екскаваторів, зубки гірничих та дорожніх машин, робочі елементи розмільного обладнання, броні та ін.), а сам процес проводиться на робочі поверхні поблизу країв, для оцінки характеру поширення тепла раціонально використовувати модельне робоче тіло у вигляді масивної півнескінченої плити, як було запропоновано у роботі Василика та ін. [272]. Поблизу краю такої плити на відстані  $l$  переміщується рухоме джерело теплоти та формується квазістаціонарне температурне поле, яке переміщується разом із цим джерелом (рис. 4.20 ).

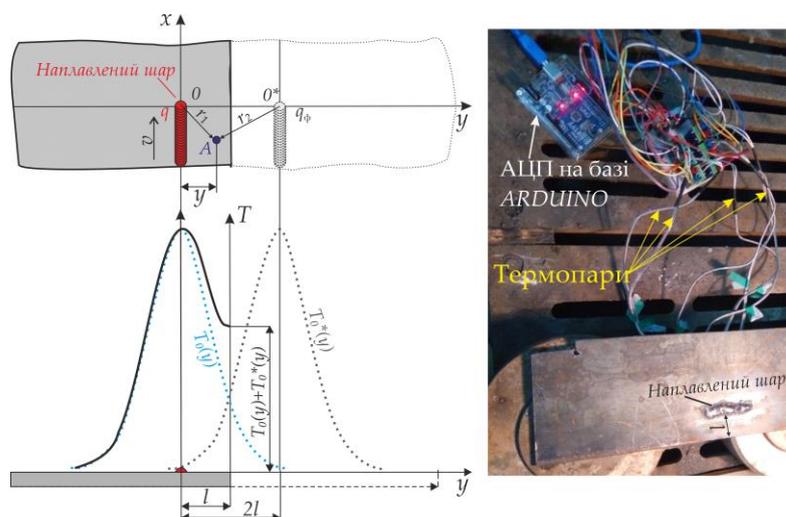


Рисунок 4.20 – Схема розрахунку процесу поширення тепла та його експериментального дослідження

Для врахування відбиття теплових потоків від краю півнескінченного тіла було введено фіктивне джерело тепла  $q_\phi$ , що розташовано симетрично відносно реального. Таким чином, для довільно вибраної точки  $A$ , положення якої відносно джерел тепла задається радіус-векторами  $r_1 = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$  та  $r_2 = \sqrt{x^2 + (2l - y)^2 + z^2}$  рівняння для опису квазістаціонарного температурного поля набуде вигляду :

$$T(x, y, z, \infty) = \frac{q}{2 \cdot \pi \cdot \lambda} \cdot \exp\left(-\frac{v \cdot x}{2 \cdot a}\right) \cdot \left[ \left( \frac{1}{r_1} \cdot \exp\left(-\frac{v \cdot r_1}{2a}\right) \right) + \left( \frac{1}{r_2} \cdot \exp\left(-\frac{v \cdot r_2}{2a}\right) \right) \right], \quad (4.37)$$

де  $q$  – ефективна теплова потужність, Дж ;  $\lambda$  та  $a$  – коефіцієнти тепло- (Вт/м·°C) та температуропровідності (м<sup>2</sup>/с);  $v$  – швидкість переміщення джерела теплоти, м/год. Значення коефіцієнту температуропровідності визначається як :

$$a = \frac{\lambda}{c\rho}, \quad (4.38)$$

де  $c$  – питома теплоємність, Дж/г·К;  $\rho$  – густина, г/см<sup>3</sup>. У випадку багатокомпонентної системи, значення  $c_c$  визначається вкладом кожної із фаз, стабільної за даних умов та може бути визначена через температурну залежність енергії Гіббса системи ( $G_c$ ):

$$c_c(T) = -T \frac{\partial^2 G_c(T)}{\partial T^2}. \quad (4.39)$$

Отже, задача щодо встановлення температурної залежності теплоємності системи зводиться до пошуку температурних залежностей енергій Гіббса фаз, стабільних за умов наплавлення та охолодження наплавленого шару. Відповідно до розрахованого політермічного січення (рис. 4.17) такими фазами є аустеніт, цементит та розплав. Відповідно до  $CEF$  (рівняння (4.10–4.14)) складові, які будуть визначати температурну залежність енергії Гіббса аустенітної фази будуть визначатись як :

$$\begin{aligned}
{}^{id}G_m^A(T) = & {}^1x_{Fe} {}^2x_C G_{Fe:C} + {}^1x_{Fe} {}^2x_{Va} G_{Fe:Va} + {}^1x_{Mn} {}^2x_C G_{Mn:C} + {}^1x_{Mn} {}^2x_{Va} G_{Mn:Va} \\
& + {}^1x_{Si} {}^2x_C G_{Si:C} + {}^1x_{Si} {}^2x_{Va} G_{Si:Va} + RT \left( {}^1x_{Fe} \ln({}^1x_{Fe}) + {}^1x_{Mn} \ln({}^1x_{Mn}) + {}^1y_{Si} \ln({}^1y_{Si}) \right) \\
& + RT \left( {}^2x_C \ln({}^2x_C) + {}^2x_{Va} \ln({}^2x_{Va}) \right),
\end{aligned} \quad (4.40)$$

$$\begin{aligned}
{}^{ex}G_m^A(T) = & {}^1y_{Fe} {}^1y_{Mn} \left( {}^2y_C L_{Fe,Mn:C} + {}^2y_{Va} L_{Fe,Mn:Va} \right) + {}^1y_{Fe} {}^1y_{Si} \left( {}^2y_C L_{Fe,Si:C} + {}^2y_{Va} L_{Fe,Si:Va} \right) \\
& + {}^1y_{Mn} {}^1y_{Si} \left( {}^2y_C L_{Mn,Si:C} + {}^2y_{Va} L_{Mn,Si:Va} \right) + {}^2y_C {}^2y_{Va} \left( {}^1y_{Fe} L_{Fe:C,Va} + {}^1y_{Mn} L_{Mn:C,Va} + {}^1y_{Si} L_{Si:C,Va} \right) \\
& + {}^1y_{Fe} {}^1y_{Mn} {}^1y_{Si} {}^2y_{Va} L_{Fe,Mn,Si:Va} + {}^1y_{Fe} {}^1y_{Si} {}^1y_C {}^2y_{Va} L_{Fe,Si:C,Va},
\end{aligned} \quad (4.41)$$

$${}^{mag}G_m^A(T) = -RT \ln(\beta + 1) \frac{1}{2.3424} \left[ \frac{\left(\frac{T}{T_C}\right)^{-5}}{10} + \frac{\left(\frac{T}{T_C}\right)^{-10}}{315} + \frac{\left(\frac{T}{T_C}\right)^{-25}}{315} \right], \quad (4.42)$$

де

$$\begin{aligned}
T_C = & \frac{1}{3} ({}^1y_{Mn} {}^2y_{Va} T_{C_{Mn:Va}} + {}^1y_{Fe} {}^2y_{Va} T_{C_{Fe:Va}} + {}^1y_{Fe} {}^2y_C T_{C_{Fe:C}} + {}^1y_{Fe} {}^1y_{Mn} T_{C_{Fe,Mn}}), \\
\beta = & \frac{1}{3} ({}^1y_{Mn} {}^2y_{Va} \beta_{Mn:Va} + {}^1y_{Fe} {}^2y_{Va} \beta_{Fe:Va} + {}^1y_{Fe} {}^2y_C \beta_{Fe:C}).
\end{aligned} \quad (4.43)$$

Значення коефіцієнтів чистих компонентів, фаз та параметрів взаємодії між компонентами у фазах, необхідні для підстановки у рівняння (4.40)–(4.43) наведено у таблиці 4.5.

Таблиця 4.5 – Параметри для розрахунку енергії Гіббса марганцевого аустеніту

Параметр	Дані
$G_{Fe:C} = 59601.859 + 287.269T - 48.9643T \ln(T) - 0.00422982T^2 - 5.8927 \cdot 10^{(-8)}T^3 + \frac{2639959}{T} - \frac{2.643 \cdot 10^8}{T^2} + \frac{1.2 \cdot 10^{10}}{T^3}$	[234]
$G_{Fe:Va} = 1225.7 + 124.134T - 23.5143T \ln(T) - 0.00439752T^2 - 5.8927 \cdot 10^{(-8)}T^3 + \frac{77359}{T}$	[205]
$G_{Mn:C} = -25483.721 + 314.448T - 47.7582T \ln(T) - 0.00781998T^2 + \frac{2632427}{T} - \frac{2.643 \cdot 10^8}{T^2} + \frac{1.2 \cdot 10^{10}}{T^3}$	[212]

Продовження табл. 4.5

$G_{Mn:Va} = -3439.3 + 131.884T - 24.5177T \ln(T) - 0.006T^2 + \frac{69600}{T}$	[205]
$G_{Si:C} = -46041.050 + 346.666859T - 47.1317533T \ln(T) - 0.002385204T^2 - 3.552 \cdot 10^{(-9)}T^3$ $+ \frac{2739267}{T} - \frac{2.643 \cdot 10^8}{T^2} + \frac{1.2 \cdot 10^{10}}{T^3}$	[241]
$G_{Si:Va} = -8162.609 + 137.236859T - 22.8317533T \ln(T) - 0.001912904T^2$ $- 3.552 \cdot 10^{(-9)}T^3 + \frac{176667}{T}$	[205]
$L_{Fe,Mn:C} = 20082 - 11.6312T$ , $L_{Fe,Mn:Va} = -7762 + 3.865T - 259y_{Fe} + 259y_{Mn}$	[273]
$L_{Fe,Si:C} = 226100 - 34.25T - 202400y_{Fe} + 202400y_{Si}$ , $L_{Fe,Si:Va} = -115254.04 - 2.19T + (-84776.91 + 44.3308T)(y_{Fe} - y_{Si}) + 20007.02(y_{Fe} - y_{Si})^2$	[242]
$L_{Mn,Si:C} = 0$ , $L_{Mn,Si:Va} = -93085$	[33]
$L_{Fe:C,Va} = -34671$ , $L_{Mn:C,Va} = -41333$ , $L_{Si:C,Va} = 0$	[247], [222], [205]
$L_{Fe,Mn,Si:Va} = -56655 - 55.613T$ , $L_{Fe,Si:C,Va} = 0$	[228]
$Tc_{Mn:Va} = -1620$ , $Tc_{Fe:Va} = -201$ , $Tc_{Fe:C} = -201$	[205]
$\beta_{Mn:Va} = -1.86$ , $\beta_{Fe:Va} = -2.10$ , $\beta_{Fe:C} = -2.10$	

Розрахована рівноважна кількість елементів у підгратках аустеніту відповідно до двопідграткової *CEF* моделі наведено на рисунку 4.21. За результатами видно, що процес кристалізації аустеніту із розплаву супроводжується підвищенням вмісту *Mn* та *C*. Далі, в однофазовій аустенітній області, вміст усіх елементів залишається постійним, а подальше охолодження в інтервалі 800–1300 *K* призводить до зменшення вмісту *Mn* та *C*. При цьому кількість *Si* а аустеніті залишається практично незмінною у всьому розглянутому інтервалі температур.

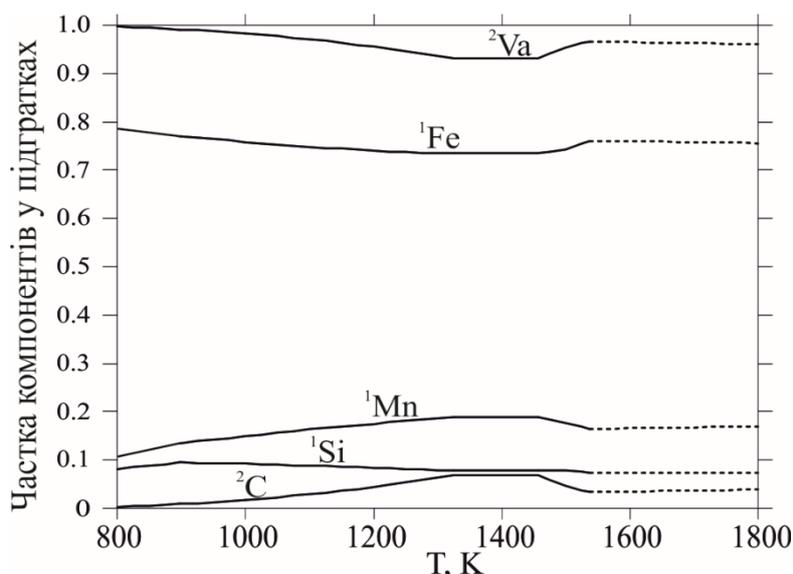


Рисунок 4.21 – Температурна залежність розподілу елементів по підгратках аустенітної фази (штриховим лініями показано гіпотетичні області)

В однофазовій аустенітній області значення розподілів фракцій елементів по підгратках аустенітної фази становить:  ${}^1y_{Fe} = 0.75534$ ;  ${}^1y_{Mn} = 0.15279$ ;  ${}^1y_{Si} = 0.091870$ ;  ${}^2y_C = 0.018225$ ;  ${}^2y_{Va} = 0.98178$ . Відповідно до цього, після підстановки даних, температурна залежність вільної енергії аустеніту в однофазовій області буде становити:

$$G_m^A(T) = 120.54T + \frac{2.05 \cdot 10^8}{T^3} - \frac{4.51 \cdot 10^6}{T^2} + \frac{123612.65}{T} - 4.2 \cdot 10^{(-8)}T^3 - 0.003T^2 - 23.331906T \ln(T) - 9746.57. \quad (4.44)$$

Температурна залежність вільної енергії цементиту, відповідно до двопідграткової *CEF* моделі буде описуватись рівнянням:

$$G_m^{M_3C}(T) = {}^1y_{Fe} G_{Fe:C}^{M_3C} + {}^1y_{Mn} G_{Mn:C}^{M_3C} + 3RT \left( {}^1y_{Fe} \ln({}^1y_{Fe}) + {}^1y_{Mn} \ln({}^1y_{Mn}) \right) + {}^1y_{Fe} {}^1y_{Mn} L_{Fe,Mn:C}^{M_3C}. \quad (4.45)$$

Значення температурних залежностей енергії Гіббса для чистих цементитних фаз за участю *Fe* та *Mn*, а також параметрів взаємодії компонентів наведені у таблиці 4.6.

Таблиця 4.6 – Термодинамічні параметри для для розрахунку енергії Гіббса цементитної фази

Параметр	Дані
$G_{Fe:C}^{M_3C} = -10195.860754 + 690.949887637T - 118.47637T \ln(T) - 0.0007T^2 + 590527T^{(-1)}$	[235]
$G_{Mn:C}^{M_3C} = -81358.281 + 563.947T - 94.6746T \ln(T) - 0.02251534T^2 + \frac{2772081}{T} - \frac{2.643 \cdot 10^8}{T^2} + \frac{1.2 \cdot 10^{10}}{T^3}$	[205]
$L_{Fe,Mn:C}^{M_3C} = -7715 + 1.3687T$	[212]

Результати розрахунку рівноважного фракційного складу у підгратках цементиту (рис. 4.22) показують, що зниження температури призводить до збільшення кількості розчиненого у ньому  $Mn$  у всьому розглянутому температурному інтервалі: як в області його співіснування із аустенітом так і в областях, де розрахована кількість цементиту рівна 0.

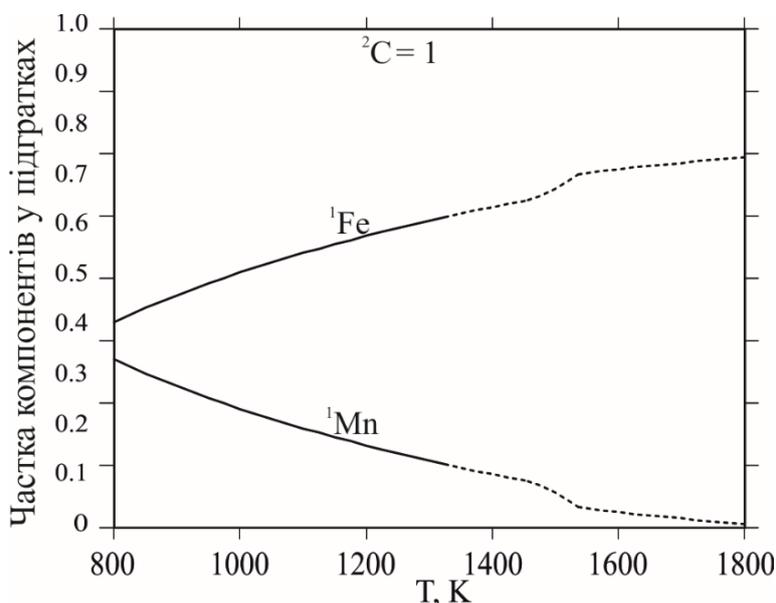


Рисунок 4.22 – Температурна залежність розподілу елементів по підгратках цементитної фази (штриховим лініями показано гіпотетичні області)

За результатами розрахунків розподіл елементів у цементиті на момент його утворення буде:  ${}^1y_{Fe} = 0.69658$ ;  ${}^1y_{Mn} = 0.30342$ ;  ${}^2y_C = 1.0$ . Після підстановки даних із таблиці 4.6 у рівняння (4.45) температурна залежність вільної енергії цементиту буде описуватись як:

$$G_m^{M_3C}(T) = -33418.57 + 643.68 \cdot T - 111.25T \ln(T) - 0.007T^2 + \frac{1.252 \cdot 10^6}{T} - \frac{8.02 \cdot 10^7}{T^2} + \frac{3.641 \cdot 10^9}{T^3}. \quad (4.46)$$

Температурна залежність вільної енергії розплаву, відповідно до *CEF* моделі описується рівнянням (4.47), а дані необхідні для розрахунку наведено у таблиці 4.7 :

$$\begin{aligned} G_m^L(T) = & {}^1y_{Fe}G_{Fe}^L + {}^1y_{Mn}G_{Mn}^L + {}^1y_{Si}G_{Si}^L + {}^1y_CG_C^L \\ & + RT \left( {}^1y_{Fe} \ln({}^1y_{Fe}) + {}^1y_{Mn} \ln({}^1y_{Mn}) + {}^1y_{Si} \ln({}^1y_{Si}) + {}^1y_C \ln({}^1y_C) \right) \\ & + {}^1y_{Fe} {}^1y_{Mn} L_{Fe,Mn}^L + {}^1y_{Fe} {}^1y_{Si} L_{Fe,Si}^L + {}^1y_{Mn} {}^1y_{Si} L_{Mn,Si}^L + {}^1y_{Fe} {}^1y_C L_{Fe,C}^L + {}^1y_{Mn} {}^1y_C L_{Mn,C}^L + {}^1y_{Si} {}^1y_C L_{Si,C}^L \\ & + {}^1y_{Fe} {}^1y_{Mn} {}^1y_{Si} L_{Fe,Mn,Si}^L + {}^1y_{Fe} {}^1y_{Mn} {}^1y_C L_{Fe,Mn,C}^L + {}^1y_{Fe} {}^1y_{Si} {}^1y_C L_{Fe,Si,C}^L + {}^1y_{Mn} {}^1y_{Si} {}^1y_C L_{Mn,Si,C}^L. \end{aligned} \quad (4.47)$$

Таблиця 4.7 – Параметри для розрахунку енергії Гіббса розплаву

Параметр	Дані
$G_{Fe}^L = 13265.87 + 117.57557T - 23.5143T \ln(T) - 0.00439752T^2 - 5.8927 \cdot 10^{(-8)}T^3 + \frac{77359}{T} - 3.67516 \cdot 10^{(-21)}T^7$	[205]
$G_{Mn}^L = 9744.63 + 117.4382T - 23.4582T \ln(T) - 0.00734768T^2 + \frac{69827}{T} - 4.41929 \cdot 10^{(-21)}T^7$	[205]
$G_{Si}^L = 42533.751 + 107.137420T - 22.8317533T \ln(T) - 0.001912904T^2 - 3.552 \cdot 10^{(-9)}T^3 + \frac{176667}{T} + 2.09307 \cdot 10^{(-21)}T^7$	[205]
$G_C^L = 100000.559 + 146.10T - 24.3T \ln(T) - 0.0004723T^2 + \frac{2562600}{T} - \frac{2.643 \cdot 10^8}{T^2} + \frac{1.2 \cdot 10^{10}}{T^3}$	[205]
$L_{Fe,Mn}^L = -3950 + 0.489T + 1145y_{Fe} - 1145y_{Mn}$	[213]
$L_{Fe,Si}^L = -153321.9 + 25.1T + (-32952.45 + 10.83T)(y_{Fe} - y_{Si}) + 26297.75(y_{Fe} - y_{Si})^2$	[33]
$L_{Mn,Si}^L = -144000 + 26.19T - 38730y_{Fe} + 38730y_{Mn} + 25600(y_{Fe} - y_{Mn})^2 + 28820(y_{Fe} - y_{Mn})^3$	[228]
$L_{Fe,C}^L = -124320 + 28.5T + 19300y_{Fe} - 19300y_C + (49260 - 19T)(y_{Fe} - y_C)^2$	[234]
$L_{Mn,C}^L = -358366 + 87.6898T + 6313y_{Mn} - 6313y_C + 23281(y_{Mn} - y_C)^2$	[222]
$L_{Si,C}^L = 25645 - 6.38115T$	[251]
$L_{Fe,Mn,Si}^L = -180473 - 95027y_{Fe} + 95027y_{Mn} + 95027y_{Si} + 154386(y_{Fe} - y_{Mn} - y_{Si})^2$	[228]
$L_{Fe,Mn,C}^L = -71514 - 11.3063T + 19817y_{Fe} - 19817y_{Mn} - 19817y_C + 27885(y_{Fe} - y_{Mn} - y_C)^2$	[212]
$L_{Fe,Si,C}^L = 400000 - 55000y_{Fe} + 55000y_{Mn} + 55000y_C + 450000(y_{Fe} - y_{Mn} - y_C)^2$	[242]

Відповідно до розрахованої рівноважної концентрації розплаву (рис. 4.23) видно, що зниження температури в інтервалі плавлення аустеніту призводить до зниження вмісту *Fe* та *C* в аустеніті поряд із збільшенням вмісту *Mn* та *Si*.

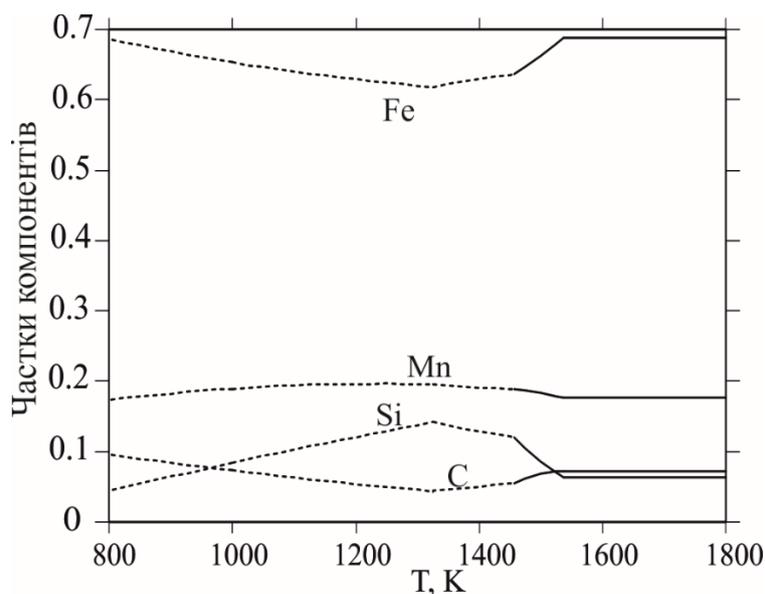


Рисунок 4.23 – Температурна залежність вмісту елементів у розплаві (штриховим лініями показано гіпотетичні області)

Склад розплаву в однофазовій області вище лінії ліквідус є аналогічним до вмісту компонентів у системі та становить :  ${}^1y_{Fe} = 0.68797$ ;  ${}^1y_{Mn} = 0.17600$ ;  ${}^1y_{Si} = 0.072478$ ;  ${}^1y_C = 0.063553$ . За таких умов температурна залежність вільної енергії буде описуватись рівнянням:

$$G_m^L(T) = 114.6564036T - 23.50491389T \ln(T) + 1249.724800 + \frac{7.62636 \cdot 10^8}{T^3} - \frac{1.67970579 \cdot 10^7}{T^2} + \frac{241175.6119}{T} - 4.079745005 \cdot 10^{(-8)} T^3 - 0.004487213052 T^2 - 3.154493338 \cdot 10^{(-21)} \cdot T^7 \quad (4.48)$$

Після підстановки значень часток фаз (рис. 4.24, а) у рівняння для визначення енергії Гіббса температурні залежності вільної енергії фаз в одно- та двофазових областях їх існування та їх кількості набудуть вигляду як показано на рисунку 4.24, б.

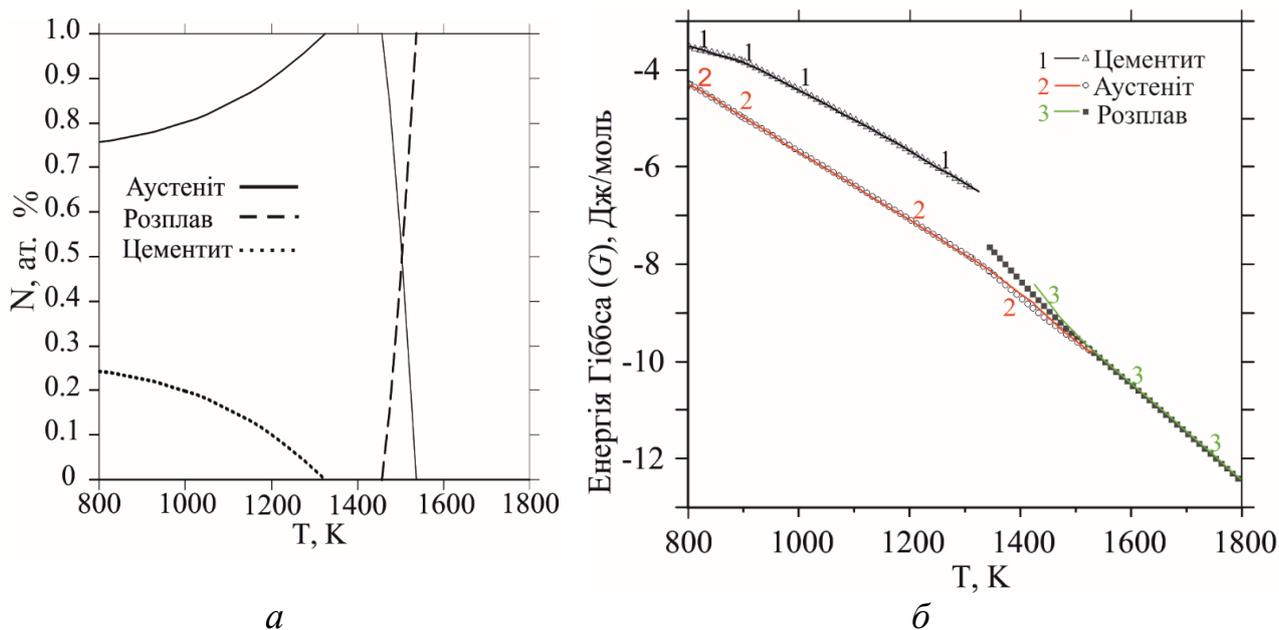


Рисунок 4.24 – Температурні залежності фазового стану сплаву  $Fe-Mn19-Si4-C1.5$  (мас. %) в інтервалі температур 800–1800 K : *a* – частка фаз; *б* – енергія Гіббса

У результаті подвійного диференціювання сумарної енергії Гіббса усіх фаз із урахуванням їх кількості за температурою відповідно до рівняння (4.39) було отримано температурну залежність теплоємності сплаву  $Fe-Mn19-Si4-C1.5$  (рис. 4.25). Після апроксимації розрахованих даних із використанням подвійної сигмоїдальної функції виду :

$$f(x) = A_0 + A_1 \cdot \frac{1}{1 + e^{-\frac{x-x_c+w_1}{w_2}}} \cdot \left( 1 - \frac{1}{1 + e^{-\frac{x-x_c+w_1}{w_3}}} \right), \quad (4.49)$$

де  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $w_1$ ,  $w_2$  та  $w_3$  – коефіцієнти,  $x_c$  – середнє значення, емпіричне рівняння для визначення температурної залежності теплоємності буде мати вигляд:

$$c_p(T) = 0.676 + \frac{3.73 \cdot e^{-1.14T+1730.76}}{\left(1 + e^{-1.11T+1400.38}\right)\left(1 + e^{-0.0143T+17.67}\right)}. \quad (4.50)$$

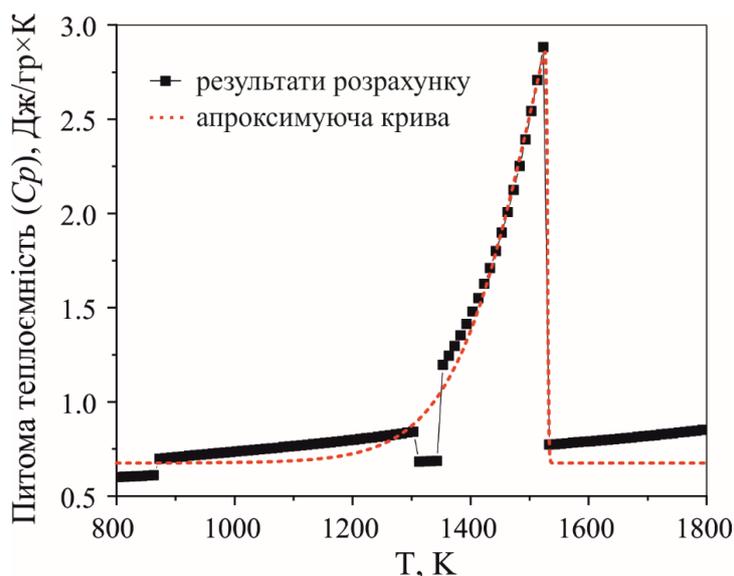


Рисунок 4.25 – Температурні залежності теплоємності сплаву  $Fe-Mn19-Si4-C1.5$  (мас. %) в інтервалі температур 800–1800 K

Температурні залежності густини та теплопровідності фаз розраховувались із використанням програми *ThermoCalc* 2022a із базою даних *TCFE7*. Густина та теплопровідність системи визначалась вкладом кожної рівноважної фази, відповідно до її кількості та апроксимувались квадратичними функціями виду  $A+Bx+Cx^2$ . Це дозволило отримати емпіричні температурні залежності густини (рис. 4.26, *a*) та теплопровідності (рис. 4.26, *б*) системи виду :

$$\rho(T) = 7.57 - 2.83 \cdot 10^{-4}T - 3.85 \cdot 10^{-7}T^2, \quad \lambda(T) = 11.24 + 0.013T + 1.11 \cdot 10^{-6}T^2 \quad (4.51)$$

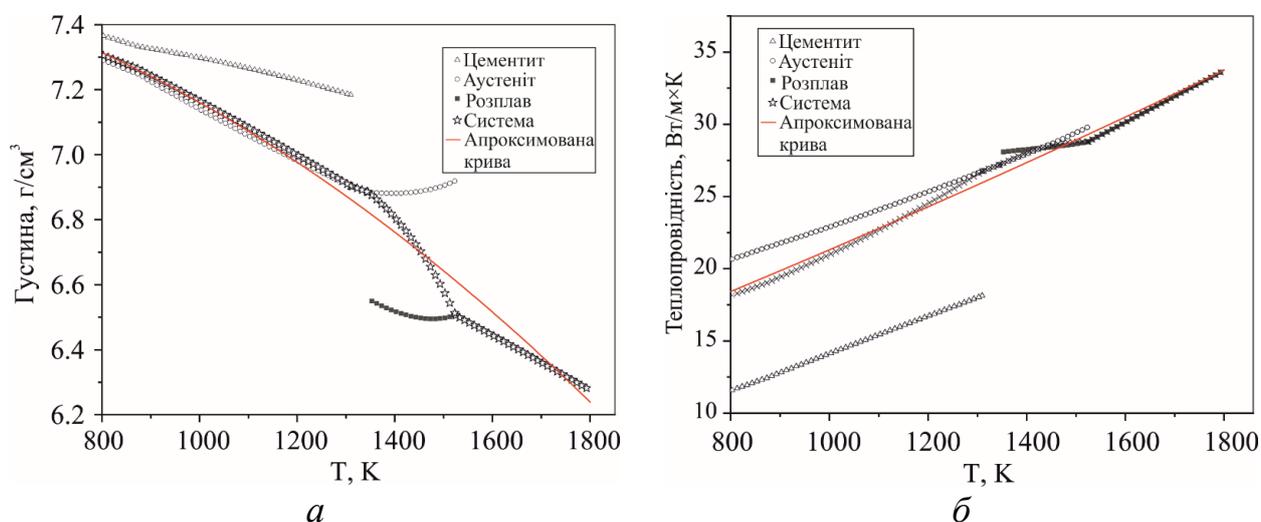


Рисунок 4.26 – Температурні залежності густини (*a*) та теплопровідності (*б*) сплаву  $Fe-Mn19-Si4-C1.5$  (мас. %) в інтервалі температур 800–1800 K

Враховуючи отримані температурні залежності питомої теплоємності (4.50), густини та теплопровідності (4.51) значення коефіцієнту теплопровідності за вибраної температури буде визначатись за емпіричним рівнянням:

$$a(T) = \frac{1.11 \cdot 10^{-4} x^2 + 1.24x + 776.63}{\left( 0.676 + \frac{3.83 \left( 1 - \frac{1}{1 + e^{-1.14x + 1730.76}} \right)}{1 + e^{-0.014x + 21.38}} \right) (-3.85 \cdot 10^{-7} x^2 - 7.35 \cdot 10^{-5} + 7.61)} \quad (4.52)$$

Після підстановки температурних залежностей густини і теплофізичних характеристик високомарганцевої кремнистої сталі у рівняння для опису температурного поля (4.37) та проводячи заміну  $x$  на  $-v\tau$ , де  $\tau$  – час наплавлення було отримано аналітичне рівняння для опису термічного циклу у процесі наплавлення. Експериментальне вимірювання термічного циклу проводилось за допомогою 4-ох термопар, які було розміщено на глибині  $\sim 0.5$  від площини, у якій проводилось наплавлення, безпосередньо на лінії наплавлення та на відстанях 0.4, 0.8 та 1.2 см (рис. 4.25). Значення температури фіксувались кожні 0.5 с із використанням аналогово-цифрового перетворювача на базі *ARDUINO*. Порівняння розрахованих та експериментальних значень кінетики зміни температури показало, що експериментальні та розраховані значення знаходяться у хорошій відповідності (рис. 4.27). Зокрема із рисунку видно, що по мірі наближення до лінії наплавлення точність опису експериментальних значень запропонованою аналітичною залежністю зростає. Це пояснюється тим, що по мірі віддалення від зони сплавлення збільшується вплив вкладу матеріалу основи (сталі Ст.3) в інтегральні теплофізичні характеристики, тоді як їх аналітичний розрахунок проводився лише для високомарганцевої кремнистої сталі (матеріалу наплавленого валика). На експериментальних кривих, що відображають термічний цикл у діапазоні часу 40–50 с від початку наплавлення в області підвищених температур спостерігаються виразні ділянки стрибкоподібного підвищення температури (зменшення швидкості охолодження). Їх наявність очевидно викликана виділенням прихованої теплоти кристалізації, що відповідає стрибкоподібному зменшенню коефіцієнту

температуропровідності у двофазовій області А+Розплав (рис. 4.24, а) та відображається на аналітичних залежностях, що описують термічний цикл як злам на гілці кривої, що відповідає охолодженню.

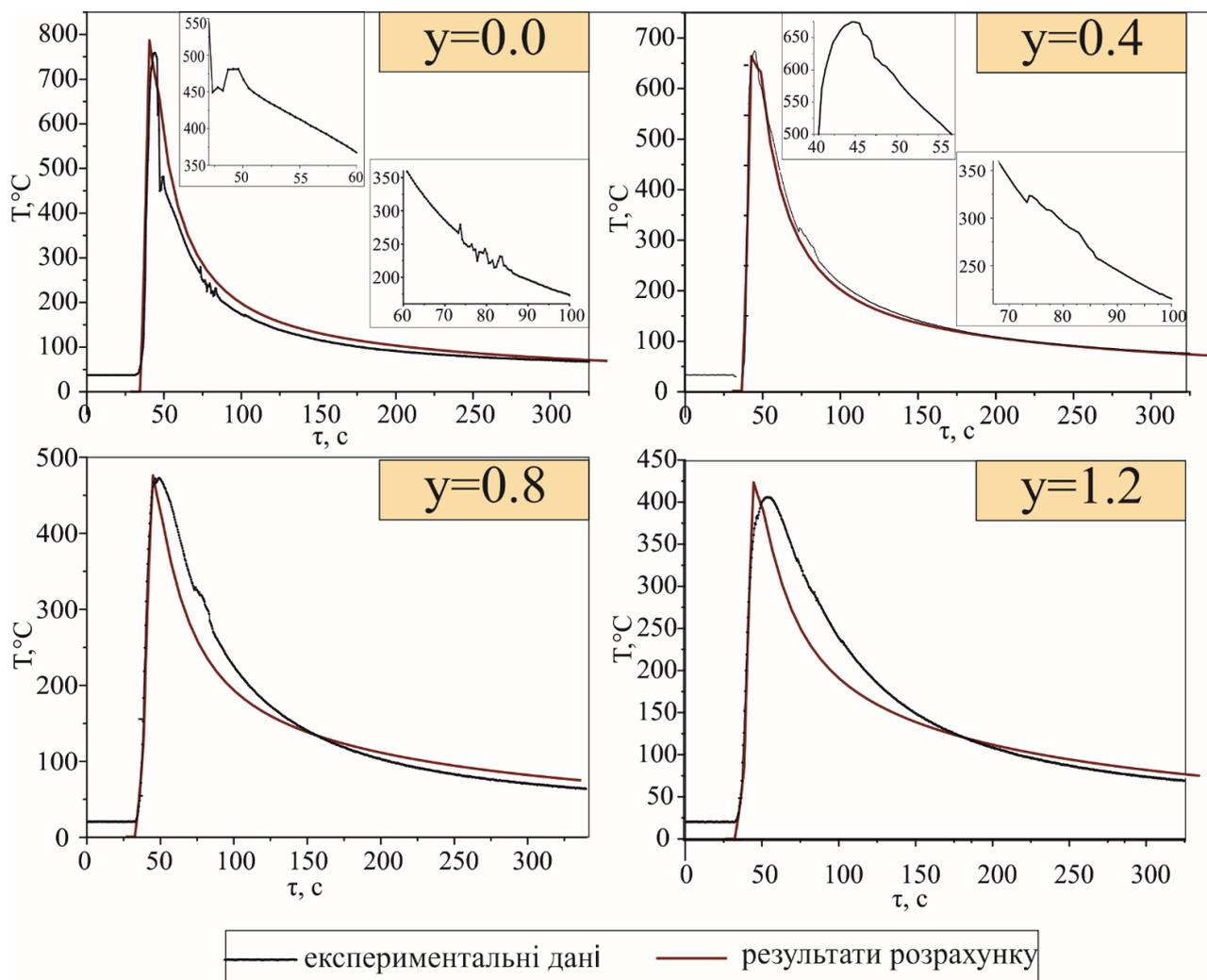


Рисунок 4.27 – Результати порівняльного аналізу експериментальних та розрахованих термічних циклів на різній відстані від зони наплавлення порошковим дротом системи легування  $Fe-Mn-Si-C$

У низькотемпературних областях ( $\sim 200\text{--}300$   $^{\circ}\text{C}$ ) на експериментальних кривих охолодження спостерігається інша ділянка локального підвищення температури, яка очевидно пов'язана із фазовим переходом, яка припадає на 75–85 с. За таких температур у середньовуглецевих сталях за швидкого охолодження відбувається бездифузійне перетворення аустеніту у мартенсит. Тому, ймовірно

що зменшення швидкості охолодження викликане мартенситним перетворенням поблизу лінії сплавлення зі сторони основного матеріалу. Підтвердженням цього є результати мікроскопічного аналізу зони сплавлення (рис. 4.28), за результатами якого область, що прилягає до наплавленого шару вздовж видимої лінії сплавлення містить орієнтовані під різними кутами лінзоподібні пластинчасті кристали, які за морфологією відповідають голчастим кристалом мартенситної фази у вуглецевих сталях. Таким чином, у перехідному шарі формується аустеніто-мартенситна структура, яка є сприятливою із позиції забезпечення зносотривкості.

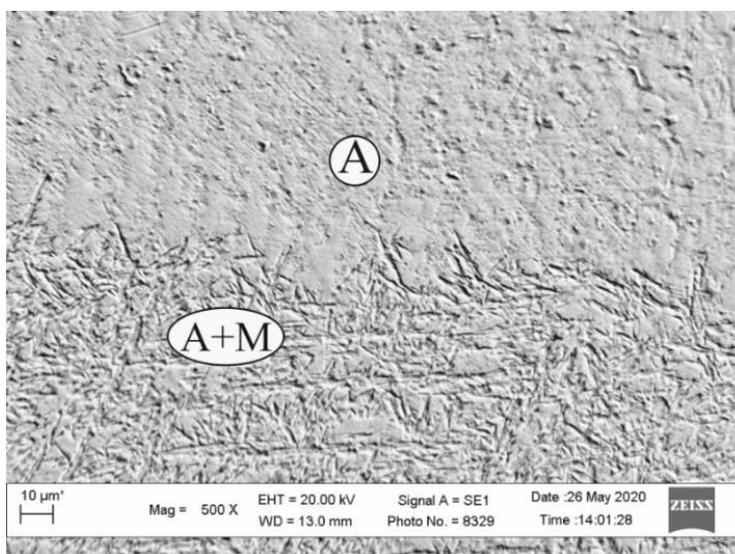


Рисунок 4.28 – Мікроструктура зони сплавлення після наплавлення порошковим дротом системи легування *Fe-Mn-Si-C*

Кінетика зміни температури, яка буде визначати інтенсивність дифузійних процесів у наплавленому шарі відповідно до прийнятої розрахункової схеми визначалась у площині  $z = 0$ , залежно від відстані до лінії, по якій проводиться наплавлення ( $l$ ). Як видно отриманого розподілу температури у поверхневому шарі під час наплавлення (рис. 4.29, *a*) охолодження наплавленого шару із температури ліквідусу ( $\sim 1250$  °C) до температури 200 °C проходить нерівномірно протягом  $\sim 50$  с.

За результатами розрахунку ізотерм для квазістаціонарного температурного поля (рис. 4.29, б) у площині  $xOy$  видно, що ізотерма, яка відповідає лінії ліквідусу та визначає форму ванни розплаву має форму еліпсоїду шириною  $\sim 0.5$  см та довжиною  $\sim 1.5$  см. За такої форми зварювальної ванни глибина проплавлення основного матеріалу відповідно до ізотерм, розрахованих у площині  $xOz$  буде становити  $\sim 0.25$  см.

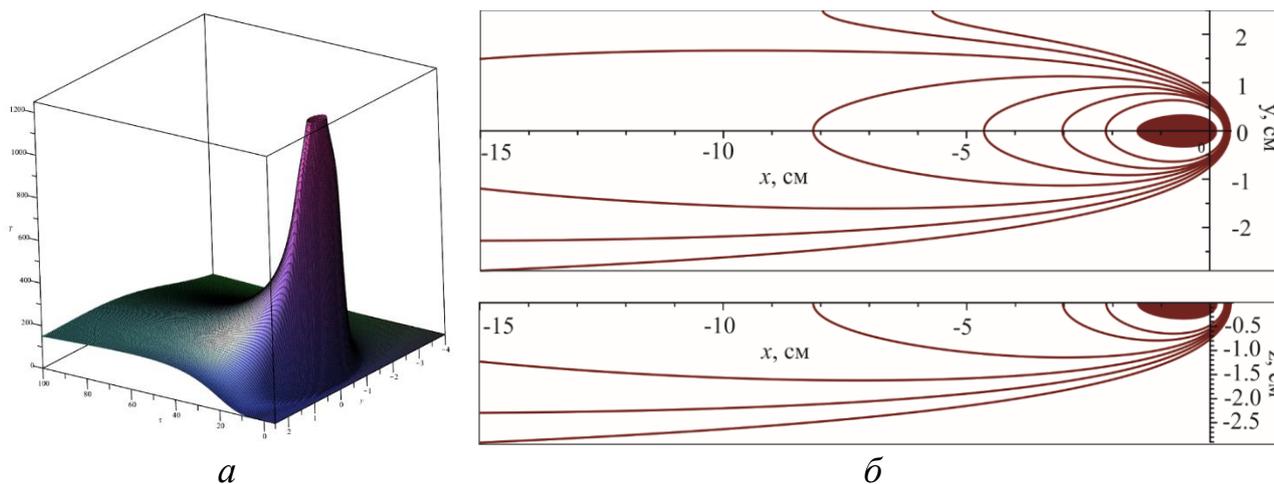


Рисунок 4.29 – Тривимірний аналіз розподілу температури під час наплавлення (а) та розраховані ізотерми у різних площинах (б)

Отримані аналітичні залежності дають можливість із високою точністю проводити вибір раціональних технологічних параметрів нанесення зносотривких покриттів на основі високомарганцевої сталі, а також прогнозувати фазові перетворення як в основному так і у наплавленому металі.

Формування фазового складу електродугових покриттів проходить за нерівноважних умов через високу швидкість охолодження поверхневого шару. При цьому фазовий склад буде визначатись ступенем завершеності дифузійного перерозподілу елементів, який буде прямувати до рівноважного складу фаз. Термічний цикл наплавлення металу певною мірою відповідає термообробці, яка полягає у нагріванні вище критичних точок та подальшому охолодженню на повітрі. Гілка розрахованого термічного циклу, яка відповідає охолодженню наплавленого металу із розплаву (рис. 4.27) була апроксимована рівнянням виду :

$$T(\tau) = T_0 + A_1 e^{-\frac{\tau}{t_1}} + A_2 e^{-\frac{\tau}{t_2}}, \quad (4.53)$$

де  $\tau$  – час охолодження, а коефіцієнти становлять:  $T_0 = 336$ ;  $A_1 = 1265$ ,  $t_1 = 7.69$ ;  $A_2 = 482$ ;  $t_2 = 55.25$ . Після підстановки отриманого рівняння у програмний модуль розрахунку дифузійних процесів *DICTRA*, було отримано кінетичні залежності зміни фазового складу та розподілу елементів по міжфазових границях в аустеніто-цементитній області політермічного січення системи *Fe-Mn-C-Si*, яке відповідає матеріалам для наплавлення. Аналіз кінетичної кривої виділення цементитної фази (рис. 4.30) у процесі наплавлення показує, що найбільш інтенсивний період виділення цементитної фази припадає на діапазон часу  $\tau = 0 - 40$  с, який відповідає температурному інтервалу 1250–500 К. При подальшому зниженні температури збільшення кількості цементитної фази практично не спостерігається. Таким чином, за умов електродугового наплавлення порошковим дротом системи легування *Fe-Mn-C-Si* максимальна кількість цементиту, яка може виділитись при охолодженні наплавленого металу становить  $18 \cdot 10^{-4}$  мас. %. Така незначна кількість цементитної фази не може викликати зниження здатності аустеніту до деформаційного зміцнення, тому властивості поверхневого шару будуть знаходитись на рівні, запланованому на стадії легування аустенітної фази.

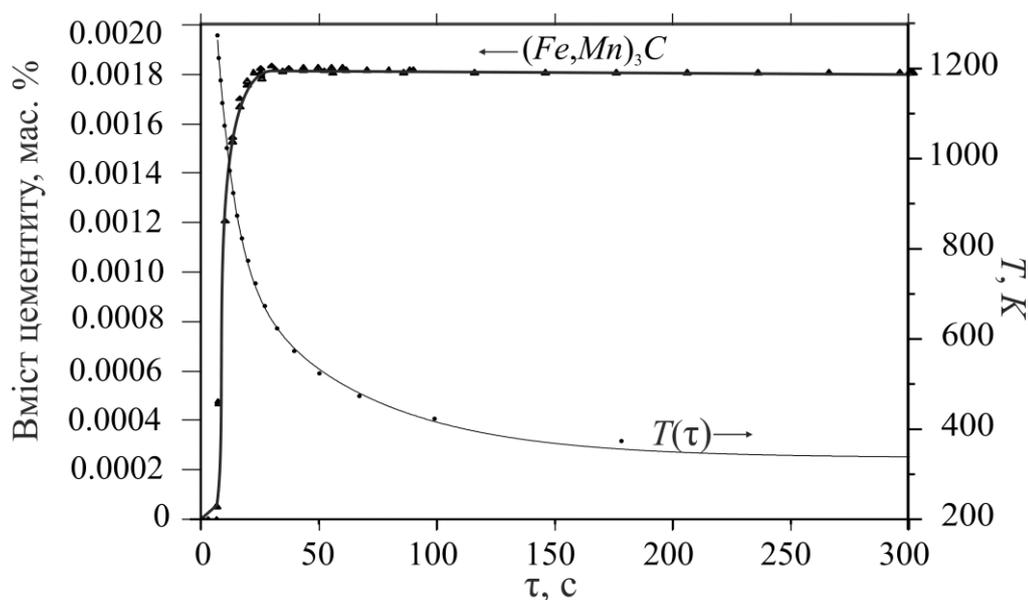


Рисунок 4.30 – Кінетика виділення цементиту із аустеніту в умовах наплавлення порошковим дротом системи легування *Fe-Mn-C-Si*

Аналіз розрахованого розподілу хімічних елементів по міжфазових границях (рис. 4.31) показує, що вміст вуглецю набуває максимальної концентрації  $\sim 6.7$  мас. % на ділянці довжиною  $\sim 0.2$  % від розміру зерна, яка відповідає ширини утвореного прошарку цементитної фази. Профілі розподілу  $Mn$ ,  $Fe$  вказують на те, що концентрація цементитної фази є змінною за шириною. Так в областях, що безпосередньо прилягають до дифузійної зони міститься збагачений марганцем цементит формульного складу  $Mn_{2.6..2}Fe_{0.4..1}C$ . По мірі просування вглиб цементитного прошарку вміст марганцю у цементиті зменшується, а його склад прямує до рівноважного формульного співвідношення  $Fe_{1.8}Mn_{1.2}C$ . Дифузійна зона характеризується збільшенням концентрації  $Fe$  та  $Si$  та зменшенням концентрації  $Mn$  та  $C$  під час просування від аустеніту до цементиту.  $Si$  не розчиняється у цементитній фазі, а його концентрація набуває максимального значення є максимальною на межі розділу з нею. Це створює передумови для формування дифузійного бар'єру, який гальмує ріст цементитного шару.

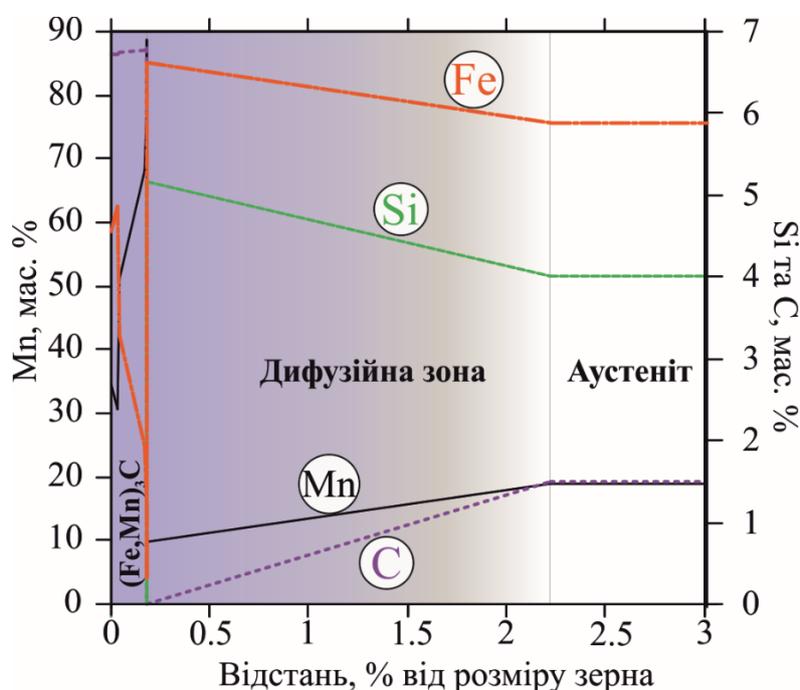


Рисунок 4.31 – Дифузійний перерозподіл елементів при виділенні цементиту у процесі охолодження шару, наплавленого електродними матеріалами системи легування  $Fe-Mn-C-Si$

Враховуючи морфологічні особливості виділення цементиту в високомарганцевій сталі та результати розрахованого дифузійного перерозподілу хімічних елементів можна зробити висновок, що при охолодженні наплавленого шару по границях аустенітних зерен утвориться тонка цементитна сітка товщиною лише 0.25 % від розміру зерна, а збіднення аустеніту вуглецем і марганцем буде мати місце лише у тонкому (до 2 % від розміру зерна) дифузійному шарі. Такі структурні зміни при охолодженні є недостатніми для втрати аустеніту здатності до деформаційного зміцнення. Тому, за реальних умов нанесення електродугових покриттів запропонованого складу, здатність покриття до деформаційного зміцнення буде практично повністю збережена.

Для встановлення ролі  $Si$  у високомарганцевій сталі було побудовано кінетичні криві виділення цементитної фази для вуглецевої високомарганцевої та високомарганцевої кремнистої сталі (рис. 4.32) із яких видно, що легування марганцем несуттєво збільшує інкубаційний період виділення цементиту та змещує його кількість на першому етапі інтенсивного виділення практично удвічі порівняно із нелегованим аустенітом. Додавання  $Si$  до марганцевого аустеніту дозволяє збільшити тривалість інкубаційного періоду інтенсивного виділення цементиту на 3–4 порядки.

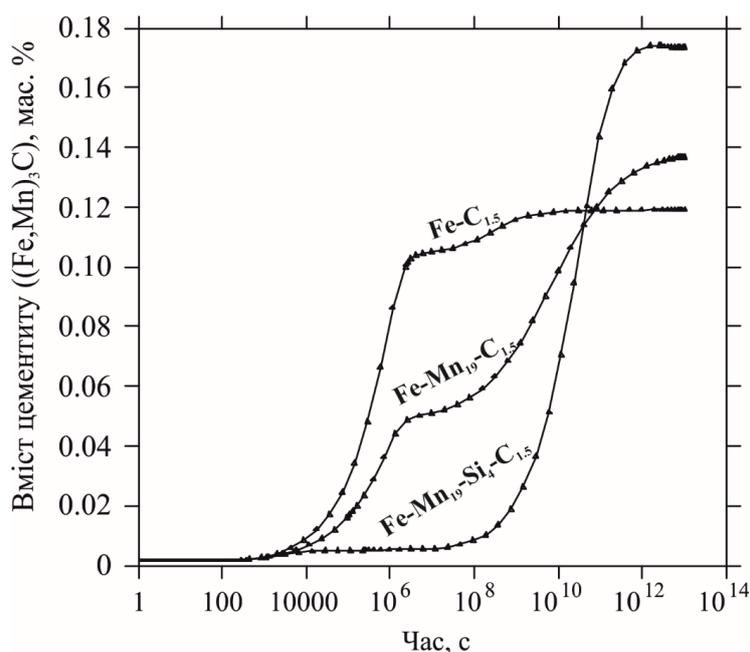


Рисунок 4.32 – Кількість цементиту залежно від тривалості ізотермічної витримки при  $T = 1000\text{ K}$  для аустеніту різного складу

#### 4.6 Висновки до розділу 4

1. Для систем легування  $Fe-Mn-Ti-Nb-Mo-V-C-Si$  та  $Fe-Mn-Mo-B-C$ , які є перспективними із позиції розроблення зносоударотривких покриттів було вибрано  $CEF$  моделі «конкуруючих» фаз та термодинамічні параметри у форматі ( $TDB$ ), придатному для побудови діаграм фазової рівноваги за методом  $CALPHAD$  та пошуку оптимального вмісту сплавів.

2. Для боридних фаз молібдену різного стехіометричного складу було запропоновано методика та поправочні коефіцієнти, які дозволили підвищити точність визначення енергій формування до рівня хімічної точності (1 ккал/моль) та встановити енергії формування для сполук  $Mo_2FeB_2$  (-53830 Дж/моль) та  $Mo_2MnB_2$  (-44698 Дж/моль).

3. Шляхом розрахунків вібраційних властивостей для  $Mo_2FeB_2$  та  $Mo_2MnB_2$  за методикою  $DFT$  та їх аналізу методом  $QHA$  було встановлені температурні залежності теплоємності даних фаз за сталого тиску, які було використано для отримання набору нових термодинамічних параметрів що описують енергетичний стан твердих розчинів  $Mo_2(Fe_xMn_{1-x})B_2$ .

4. Встановлено та інтегровано у базу даних для розрахунку фазового складу сплавів для наплавлення термодинамічні параметри взаємодії, що визначають рівноважну розчинність  $Mn$  у карбідних фазах із структурою  $NaCl$  ( $NbC$ ,  $TiC$ ,  $VC$  та  $MoC$ ).

5. Встановлено, що за умов термічного циклу що відповідає умовам наплавлення зносостійких покриттів додавання 4 %  $Si$  до високомаргацевої сталі із вмістом 19 мас. %  $Mn$  та 1.5 мас. %  $C$  дозволяє збільшити тривалість інкубаційного періоду виділення цементиту на 3–4 порядки та забезпечити однофазову аустенітну структуру у поверхневому шарі.

## РОЗДІЛ 5

### ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА ФАЗОВОГО СКЛАДУ СПЛАВІВ СИСТЕМИ «ВИСОКОМАРГАНЦЕВА СТАЛЬ- ТУГОПЛАВКІ СПОЛУКИ»

5.1 Формування структури покриттів високомарганцева сталь – тугоплавкий карбід

5.1.1 Формування структури фазового складу покриттів на основі системи «високомарганцева сталь –  $NbC$ »

Оцінка рівноважного фазового складу електродугових покриттів проводилась за політермічним січенням системи «високомарганцева сталь –  $NbC$ ». При цьому для оцінки коректності вибраних термодинамічних моделей (Розділ 3.) було проведено порівняльний аналіз із ізотермічним січенням діаграми стану  $Fe-Nb-C$ , наведеним у роботі [73] (рис. 5.1). Як видно із рисунку результати розрахунку достатньо добре описують експериментальні дані щодо концентраційних діапазонів існування областей рівноважного співіснування фаз. Відповідно до розрахованого ізотермічного січення карбід ніобію ( $NbC$ ) існує у рівновазі із аустенітом у широкій двофазовій області  $A+NbC$ , яка межує із трифазовими областями де, залежно від вмісту  $C$  у системі,  $A$  та  $NbC$  співіснують із графітом ( $C_{gr}$ ) та фазою Лавеса ( $\lambda$ )  $Fe_2Nb$ . До двофазової області  $A+NbC$  прилягає однофазова область існування  $NbC$ , наявність якої свідчить про те, що у рівновазі із аустенітом може існувати карбід ніобію із ГЦК ґраткою різного стехіометричного складу  $Nb_{0.84...1}C$ . Крім вище наведених фаз, ізотермічне січення містить області, де існують інтерметалідна  $\mu$ -фаза із формульним складом близьким до  $Fe_7Nb_6$  та карбідна фаза  $Nb$  із гексагональною ґраткою ( $Nb_2C$ ), які не утворюють спільних областей із аустенітом. Таким чином, розраховане ізотермічне січення показує принципову можливість отримання сплавів із гетерофазовою металокарбідною ( $Fe-NbC$ ) структурою. При цьому відповідність розрахованих та експериментальних даних дає можливість розширення концентраційних діапазонів розрахунку, відповідно до складу матеріалів для наплавлення на основі системи «високомарганцева сталь –  $NbC$ ».

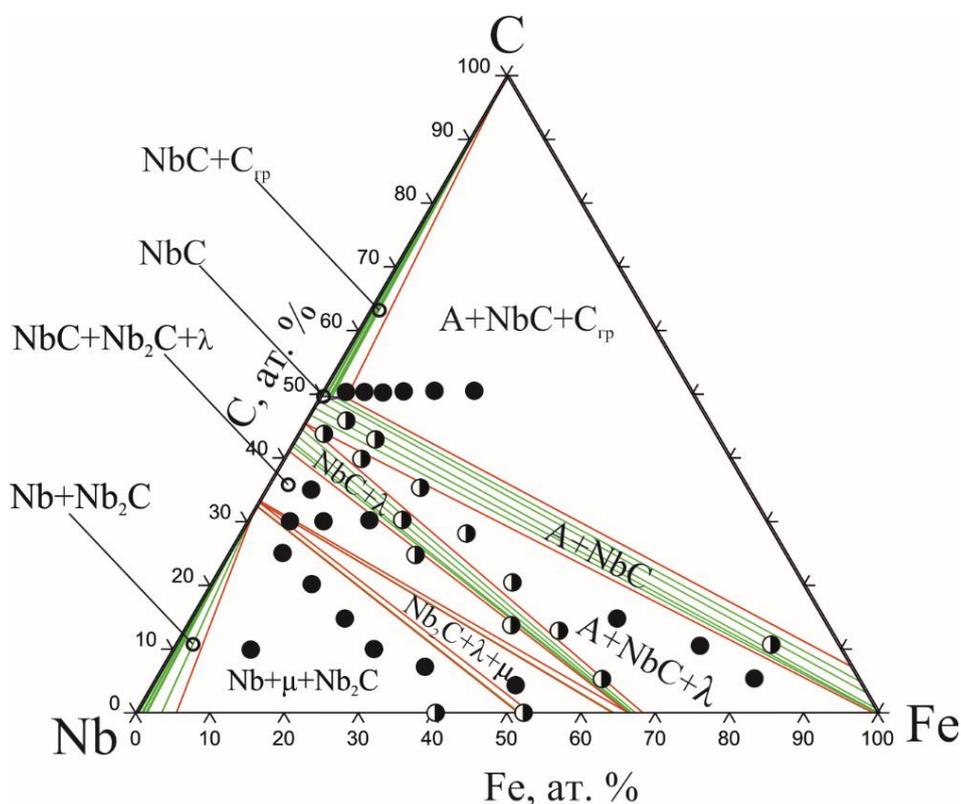


Рисунок 5.1 – Ізотермічне січення системи  $Fe-Nb-C$  при  $T = 1050\text{ }^{\circ}C$  (суцільні лінії – результати розрахунку, точки – експериментальні дані [73])

Аналіз політермічного січення системи «високомарганцева сталь –  $NbC$ » по лінії, що відповідає сплавам для наплавлення, легованої різною кількістю  $NbC$  (рис. 5.2, а) показує, що отримане квазібінарне січення відноситься до евтектичного типу. Точка евтектики  $A+NbC$  припадає на вміст  $NbC \sim 0.18$  об. % та температуру  $\sim 1540\text{ K}$ . За концентрацій, вищих за евтектичну, кристалізація сплавів починається за високих температур із кристалізації первинного  $NbC$ . Нижче лінії солідус, практично у всьому концентраційному діапазоні існує двофазова область  $A+NbC$ , ширина якої збільшується при збільшенні вмісту  $NbC$  у системі. Нижче вказаної області, знаходиться область, у якій є термодинамічно вигідним є процес виділення цементиту із аустеніту, який контролюється дифузійними процесами та залежить від складу аустеніту та швидкості охолодження.

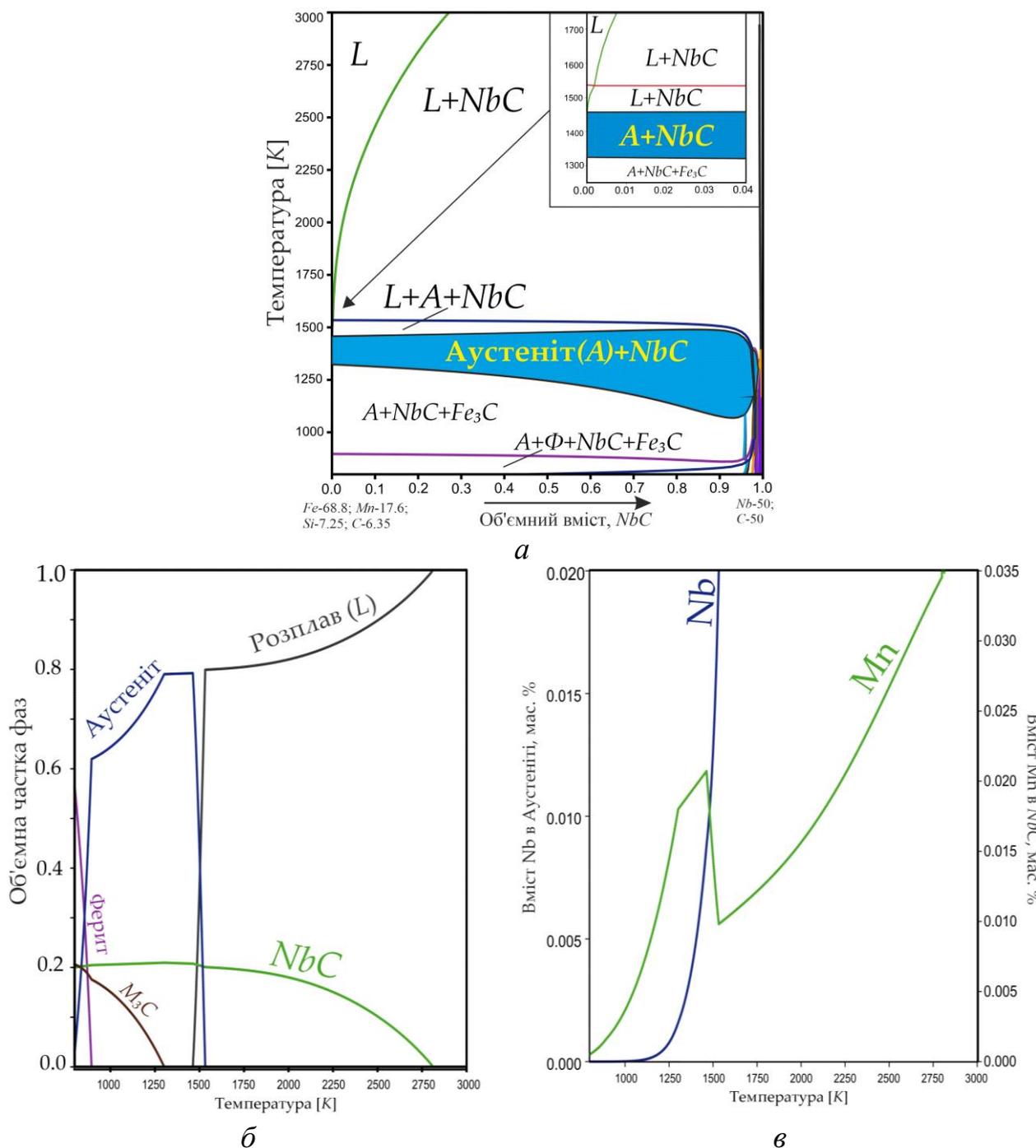


Рисунок 5.2 – Політемірчне січення системи  $Fe-Mn-Si-Nb-C$  по лінії  $Fe_{75.5}-Mn_{19}-Si_4-C_{1.5}$  ( $Fe_{68.8}-Si_{7.25}-Mn_{17.6}-C_{6.35}$ ) –  $NbC$  (а), температурна залежність рівноважної кількості фаз для сплаву із вмістом 20 об. %  $NbC$  (б) та рівноважного вмісту  $Nb$  в аустеніті та  $Mn$  в  $NbC$  (в)

Як видно температурних залежностей фазового складу (рис. 5.2, б) та зміни концентрації  $Nb$  та  $Mn$  у результаті взаємної розчинності між аустенітом та  $NbC$  (рис. 5.2, в) видно, що під час охолодженні сплаву в межах двофазової області

$L+NbC$  по мірі збільшення вмісту  $NbC$  має місце зниження вмісту  $Mn$  від  $\sim 0.035$  до  $\sim 0.01$  мас. %. Далі при формуванні аустенітної фази із розплаву за  $\sim 1500$  K (трифазова область  $A+NbC+L$ ) вміст  $Mn$  зростає до  $\sim 0.02$  мас. %. На момент утворення аустенітної фази, яка співіснує із розплавом, вміст розчиненого у ній  $Nb$  становить 0.02 мас. %. Подальше зниження температури та відповідне збільшення кількості аустенітної фази призводить до різкого зниження вмісту  $Nb$  в аустеніті до значень  $< 1 \times 10^{-3}$  мас. %.

Таким чином, виходячи із результатів розрахунку рівноважної розчинності можна зробити висновок, що у розглянутому температурному діапазоні з одного боку кількість  $Mn$ , розчиненого в  $NbC$  не може негативно вплинути на властивості карбідної фази (насамперед через зменшення її мікротвердості), а з іншого незначна кількість  $Nb$ , розчиненого в аустеніті не може негативно вплинути на механізм деформаційного зміцнення аустеніту, а також змінити характер проходження дифузійних процесів, які визначають кінетику виділення цементиту із аустеніту.

Результати аналізу мікроструктури поверхневого шару (рис. 5.3), наплавленого електродним матеріалом системи легування  $Fe-Mn-Si-Nb-C$  із вмістом 20 об. %  $NbC$  у вихідній шихті показують наявність виразної гетерофазової мікроструктури, що складається із високолегованого  $\gamma$ -твердого розчину та карбідів  $Nb$  різного стехіометричного складу. Саме такі карбіди правильної геометричної форми виконують роль армівних фаз. Виразна огранка  $NbC$  відповідно до [274] свідчить про низьку міжфазову енергію у системі  $NbC$  – розплав аустеніту та є однією із ознак високого рівня змочуваності карбідних частинок розплавом. Подібна форма карбідних фаз має місце при формуванні керметів системи « $NbC$  – сталь Гадфільда» [170], тому отриманий наплавлений шар фактично представляє собою карбідосталь нанесену на сталеву поверхню.

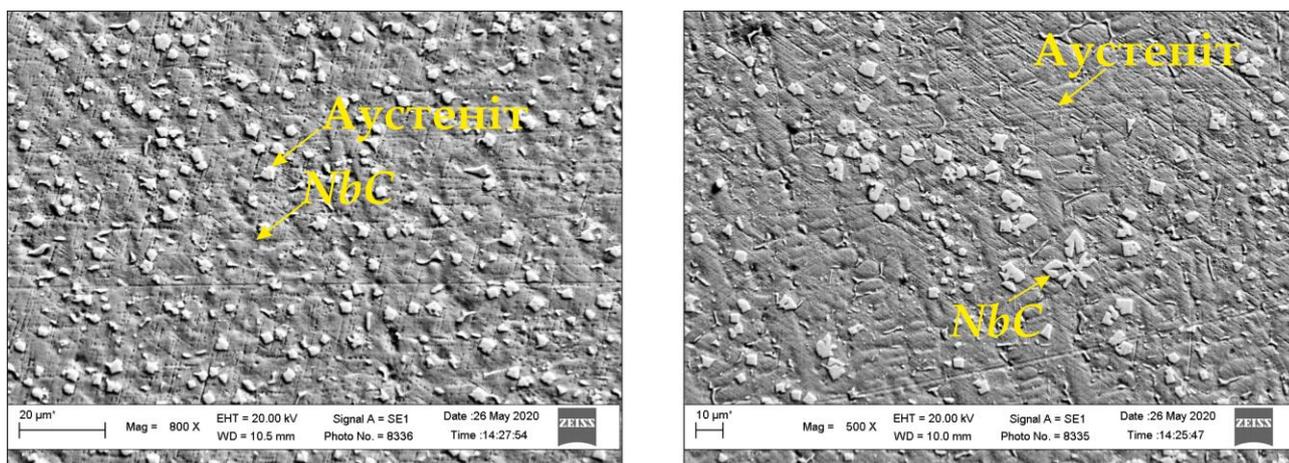


Рисунок 5.3 – Мікроструктура наплавленого шару системи «високомарганцева сталь –  $NbC$ » за різних збільшень (вміст  $NbC$  у початковій шихті  $\sim 20\%$  об.)

За результатами рентгенівського фазового аналізу (рис. 5.4) у структурі покриття було виявлено дві основні фази:  $\gamma-Fe$  (ГЦК ґратка, просторова група  $Fm\bar{3}m$  із параметром  $3.589\text{ \AA}$ ) та  $NbC$  (ГЦК ґратка, просторова група  $Fm\bar{3}m$ ) із параметром  $4.449\text{ \AA}$ , який відповідає нестехіометричному карбїду із формулою  $NbC_{0.8}$  [187].

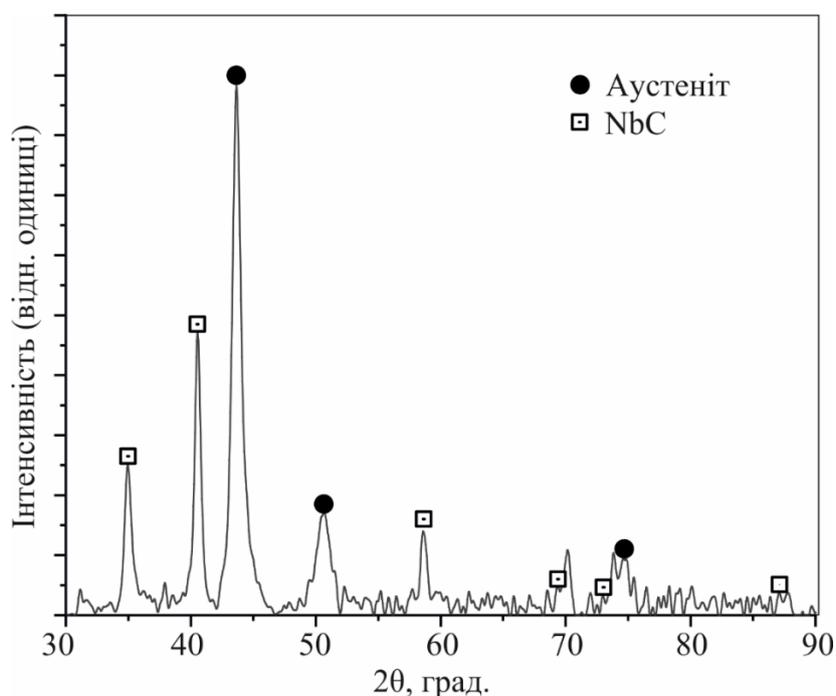


Рисунок 5.4 – Дифрактограма наплавленого шару системи «високомарганцева сталь –  $NbC$ »

За результатами визначення розподілу елементів між структурними складовими покриття методом *EDS* (рис. 5.5) видно, що карбідна фаза має чіткі контури, які утворені областями із високою концентрацією *Nb* та *C*, незначними слідами *Mn* та *Si* та практично повною відсутністю слідів *Fe*. У матричній аустенітній фазі *Fe*, *Mn* та *C* розподілені достатньо рівномірно по площі аналізу, а *Si* проявляє тенденцію до локалізації по границях дендритних зерен.

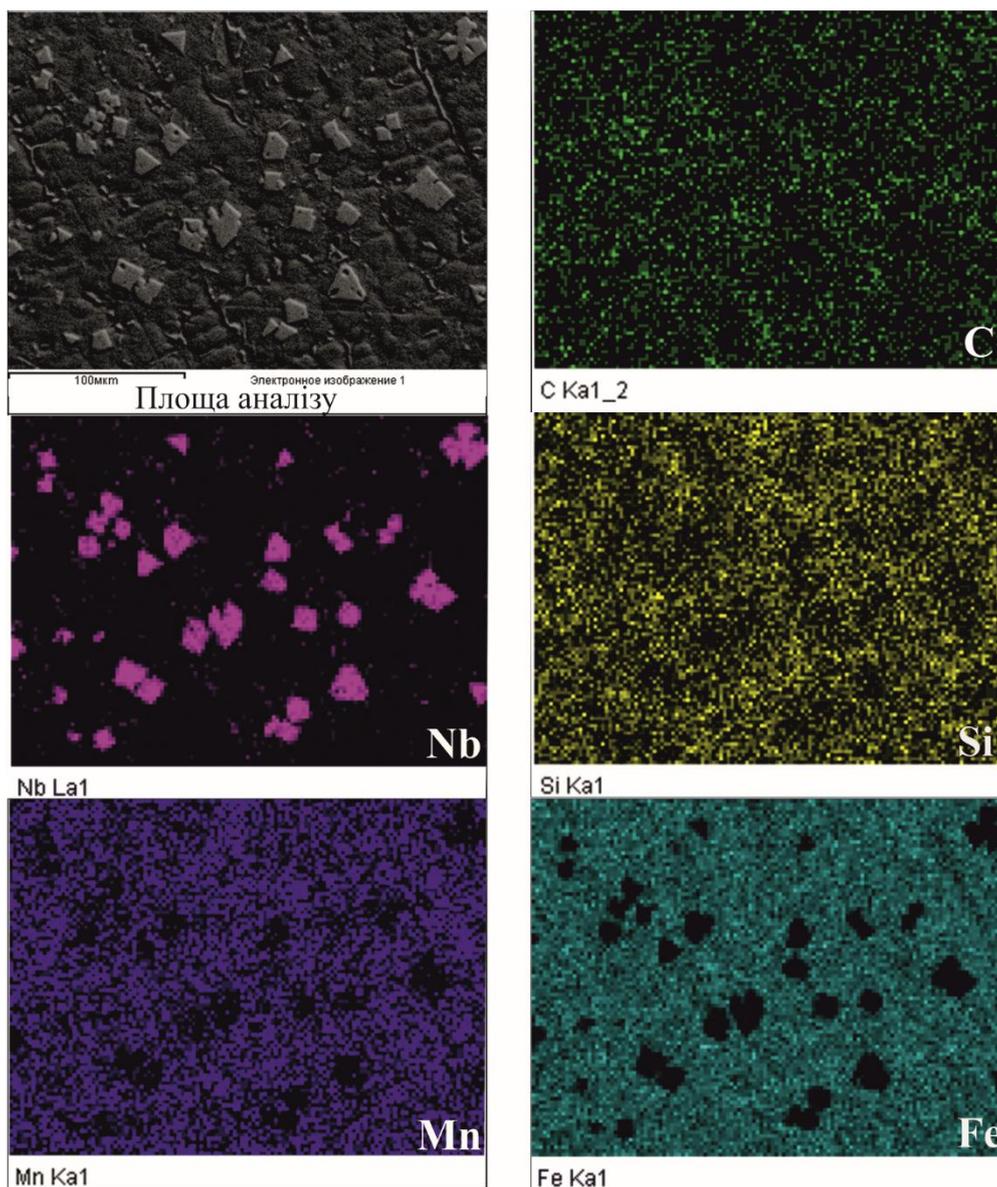


Рисунок 5.5 – «Карти» розподілу елементів наплавленого шару системи «високомарганцева сталь – *NbC*»

Узагальнення результатів розрахунку рівноважного фазового складу, *XRD* та *EDS* аналізу показують, що у покриттях системи легування *Fe-Mn-Si-Nb-C* зв'язок між карбідною та аустентною фазами формується в основному за рахунок дифузійного перерозподілу марганцю по міжфазових границях. Такий характер взаємодії забезпечує отримання у поверхневому шарі матрично-армованої структури, характерної для утворення структур «композитного типу».

Результати аналізу мікроструктури та вимірювання мікротвердості по лінії що проходить через зону сплавлення покриття з основою (рис. 5.6, *а*) показують, що при переході від основи до покриття твердість (*HV*) плавно зростає від  $\sim 3$  до  $\sim 8$  ГПа проходячи через перехідну зону із твердістю  $\sim 6$  ГПа, яка представляє собою шар із аустеніто-мартенситною структурою товщиною  $\sim 60$  мкм. *EDS* аналіз зони сплавлення по лінії, перпендикулярній її видимій границі (рис. 5.6, *б*) показує, плавне збільшення вмісту *Mn* по мірі переходу вглиб наплавленого шару, а також окремі піки інтенсивності *Nb* у зонах які відповідають карбідним фазам. При цьому фази є більш дисперсним ніж у верхніх шарах покриття (рис. 5.4), що зумовлено підвищеними швидкостями охолодження у зоні сплавлення, разом з цим кубоїдна форма *NbC* зберігається. Зона сплавлення також характеризується наявністю областей, з дефектами у вигляді пор, що свідчить про необхідність більш раціонального підбору режимів наплавлення для сплавів даної системи.

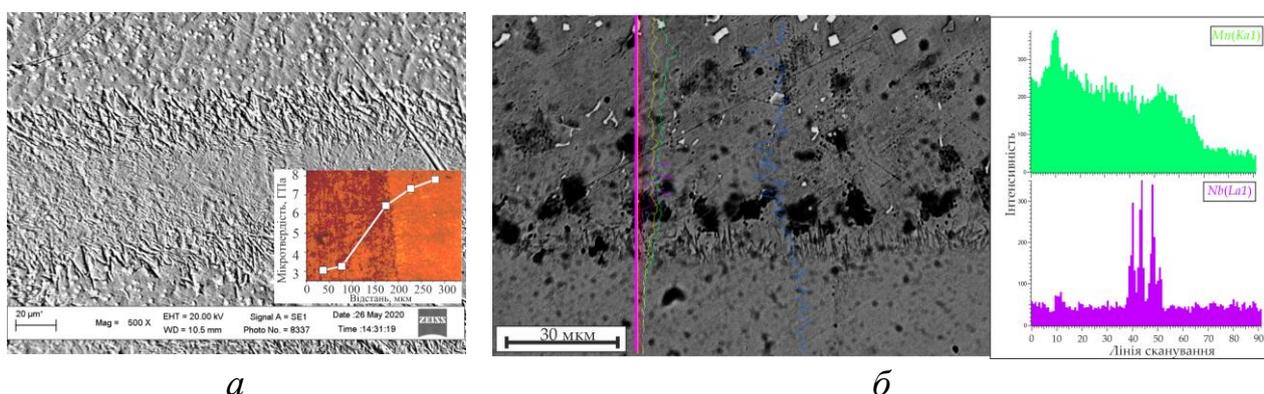


Рисунок 5.6 – Результати аналізу зони сплавлення покриття «високомарганцева сталь – *NbC*» із основою : *а* – мікроструктура та мікротвердість; *б* – результати *EDS* аналізу вздовж лінії сканування між покриттям та основою.

Вимірювання макротвердості покриттів системи «високомарганцева сталь – NbC» залежно від об'ємного вмісту NbC (рис. 5.7) показує, що у недеформованому стані збільшення вмісту NbC від 0 до 10 об. % призводить до пропорційного зростання твердості від  $\sim 20$  до  $\sim 35$  HRC. Подальше збільшення вмісту NbC від 10 до 25 об. % збільшення твердості проходить менш виразно і становить лише  $\sim 5$  HRC. Подальше підвищення вмісту карбідної фази не раціонально, оскільки ускладнює процес виготовлення електродних матеріалів, призводить до значного погіршення технологічних параметрів процесу наплавлення та не призводить до суттєвого підвищення твердості. Важливо зазначити, що наплавленим покриттям системи «високомарганцева сталь – NbC» характерна здатність до деформаційного зміцнення, яка проявляється у підвищеному рівні твердості у деформованих зонах покриття. Так, при збільшенні кількості NbC від 0 до 20 об. % спостерігається практично лінійне зростання твердості покриттів у деформованому стані від 42–44 HRC до 47–52 HRC.

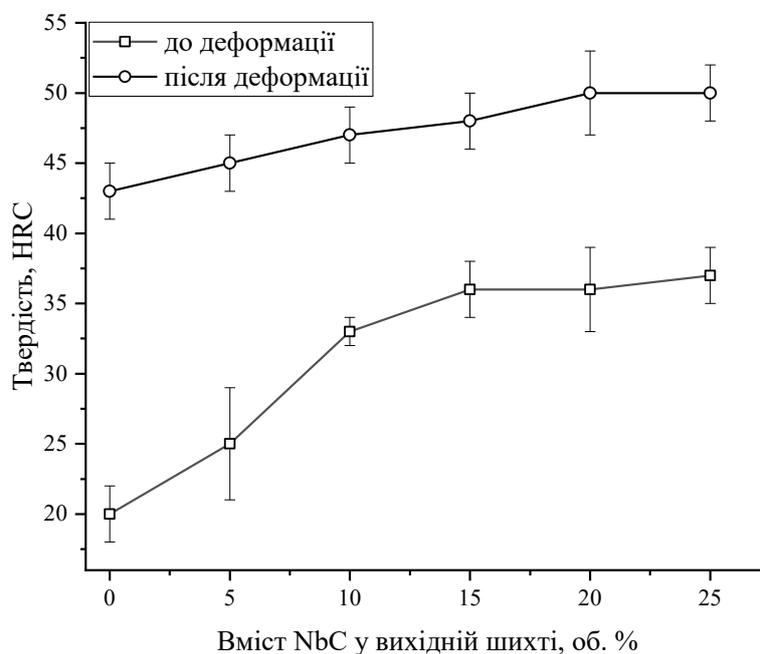


Рисунок 5.7 – Залежність твердості покриттів системи «високомарганцева сталь–NbC» залежно від вмісту карбідної фази у деформованому та недеформованому стані

### 5.1.2 Формування структури фазового складу покриттів на основі системи «високомарганцева сталь – VC»

Оцінку фазового складу покриттів системи легування високомарганцева сталь – VC було проведено на основі аналізу відповідного квазібінарного січення. Для перевірки коректності, термодинамічних параметрів, вибраних для розрахунку у розділі 4 на першому етапі проводився порівняльний розрахований ліній фазової рівноваги, отриманих для ізотермічного січення діаграми  $Fe-V-C$  за  $1273\text{ K}$  із результатами експериментів наведених у роботі [275]. Результати (рис. 5.8) показують, що, зокрема, для багатого залізом кута ізотермічного січення експериментальні точки, які визначають розчинність VC в аустеніті відповідають розрахованій лінії, яка 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 :  $VC$ ,  $V_3C_2$  та  $V_2C$ , серед яких у рівновазі із аустенітом існує лише фаза із ГЦК ґраткою близька до монокарбіду ванадію  $VC_x$ . Для  $V$  характерна висока розчинність як у цементиті так і у фериті, що призводить до існування широких концентраційних областей фазової рівноваги:  $VC+M_3C+C_{гр}$ ,  $A+VC+M_3C$  та  $\Phi+M_3C$ . За високих концентрацій  $V$  та низького вмісту  $C$  у системі  $Fe-V-C$  утворюються інтерметалідні фази, склад яких, залежно від вмісту  $V$  відповідає формулам  $Fe_8V_8(Fe,V)_8$  та  $(Fe,V)_{10}V_4(Fe,V)_{16}$ .

Квазібінарне січення ситеми високомарганцева сталь –VC відноситься до евтектичного типу (рис. 5.9, *a*). Евтектична концентрація становить близько 3 об. % VC та припадає на температуру  $\sim 1500\text{ K}$ . Нижче лінії солідус існує двофазова область  $A+VC$ , ширина температурного діапазону існування якої суттєво звужується при підвищенні вмісту карбідної фази. У низькотемпературній області значно стабілізується цементитна фази, яка існує у рівновазі із аустенітом та VC у широкому діапазоні температур.

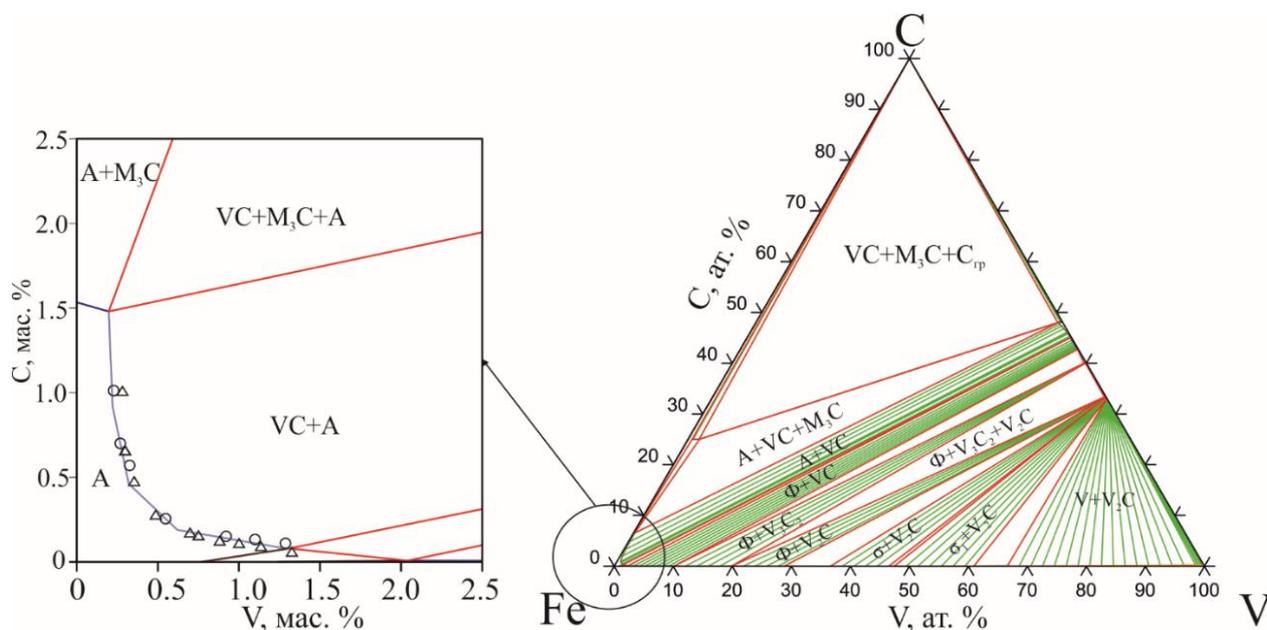


Рисунок 5.8 – Розраховане ізотермічне січення системи  $Fe-V-C$  за  $1273\text{ K}$  (точками показано експериментальні дані роботи [275])

Аналіз температурних залежностей фазового складу даної системи (рис. 5.9, б), а також рівноважної концентрації аустенітної та карбідної фаз (рис. 5.9, в) 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 ( $\sim 3.5\%$ ) на межі із трифазовою областю, у якій проходить виділення цементиту. Вміст  $V$  в аустеніті ( $\sim 0.45\%$ ) є найвищим у момент його кристалізації із розплаву (за  $\sim 1500\text{ K}$ ). Під час охолодження у вузькому температурному діапазоні, що відповідає двофазовій області  $A+VC$ , розчинність  $V$  в аустеніті суттєво зменшується (до  $\sim 0.1\text{--}0.15\text{ мас. \%}$ ).

Таким чином, характер розташування областей фазової рівноваги для системи «високомарганцева сталь– $VC$ » показує, що отримання у вказаній системі двофазових аустеніто-карбідних сплавів ускладнене через порівняно високе підвищення стабільності цементитної та феритної фаз, особливо за високих концентрацій карбідної фази.

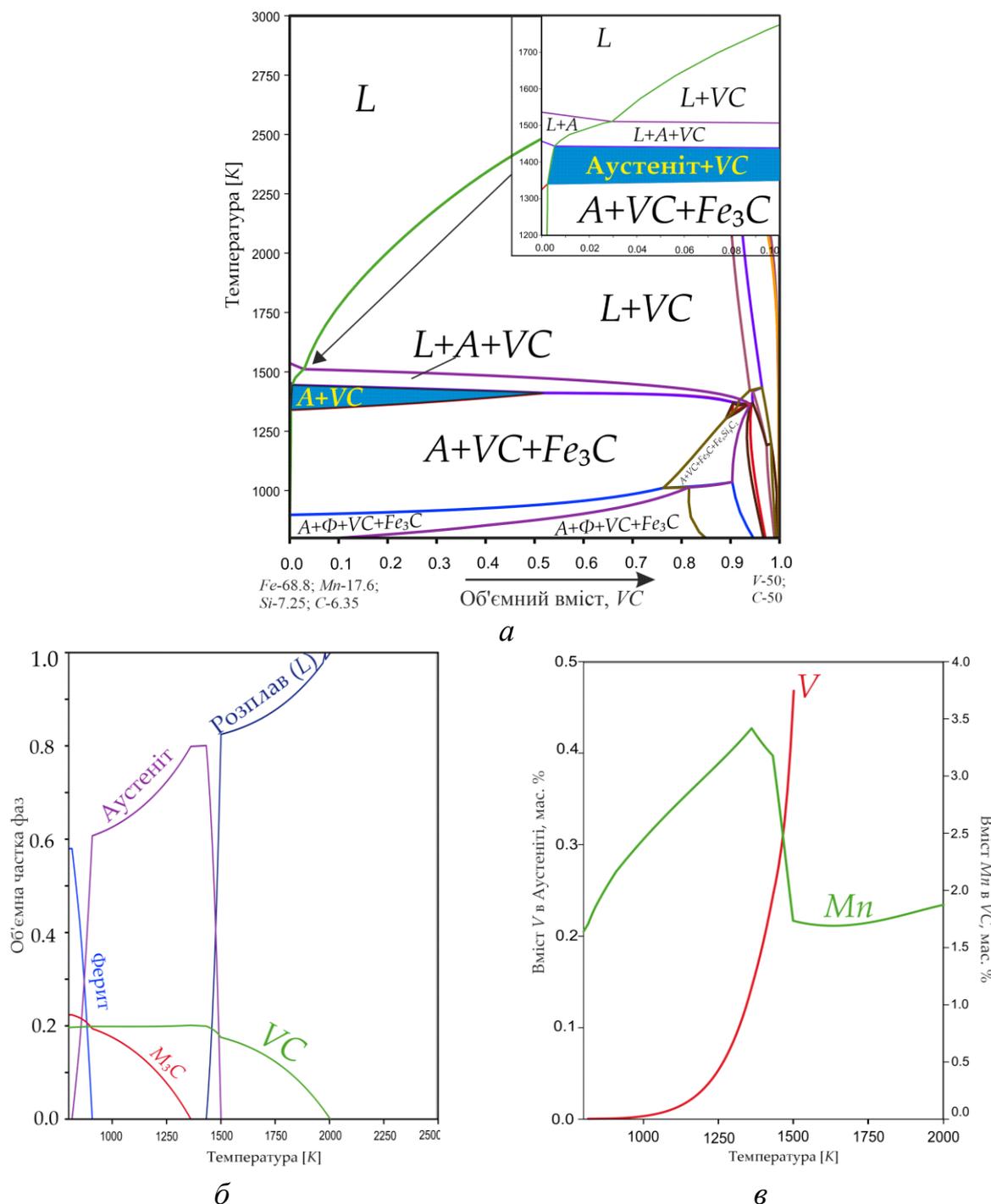


Рисунок 5.9 – Політемірчне січення системи  $Fe-Mn-S-V-C$  по лінії  $Fe_{75.5}-Mn_{19}-Si_4-C_{1.5}$  ( $Fe_{68.8}-Si_{7.25}-Mn_{17.6}-C_{6.35}$ )–VC (а), температурна залежність рівноважної кількості фаз для сплаву із вмістом 20 об. % VC (б) та рівноважного вмісту V в аустеніті та Mn в VC (в)

Результати аналізу мікроструктури (рис. 5.10, а) показують, що карбідна фаза виділяється у вигляді дисперсних включень без виразної геометрії, які розташовані у центральних областях аустенітних дендритів та у вигляді тонкого

прошарку по їх границях. Різниця у морфологічних особливостях карбідної фази спричинена їх кристалізацією за різних температур: спочатку із розплаву за температури  $\sim 2000\text{ K}$  (рис. 5.9, б) 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 (рис. 5.9, в). Така структура також характерна для покриттів, отриманих при лазерному нанесенні феросплавних сумішей із високим вмістом  $V$  при лазерному нанесенні покриттів [276]. Вимірювання мікротвердості у зоні сплавлення покриття з основою показує що твердість покриття з основою поблизу видимої лінії сплавлення зі сторони основного металу становить  $\sim 3.9\text{--}4.1\text{ ГПа}$ , а зі сторони наплавленого матеріалу по мірі наближення до границі розділу змінюється від  $4.5$  до  $5.5\text{ ГПа}$  (рис. 5.10, б). Підвищені значення мікротвердості поблизу лінії сплавлення зумовлені більш дисперсними аустеніто-карбідною ферито-перлітною структурами покриття та основи, відповідно.

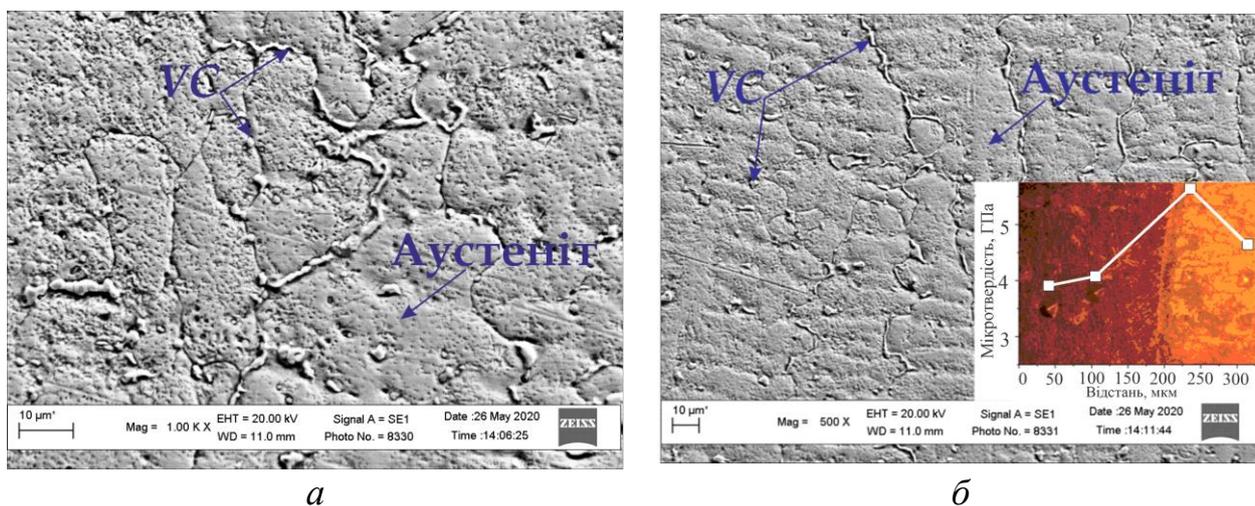


Рисунок 5.10 – Мікроструктура наплавленого покриття системи «високомарганцева сталь– $VC$ » (а) за різних збільшень та мікротвердість на границі покриття – основа (б) (вміст  $VC$  у початковій шихті  $\sim 20\%$  об.)

Аналіз дифрактограми покриття (рис. 5.11) показує, що основними є дві фази із ГЦК ґраткою (просторова група  $Fm\bar{3}m$ ), а саме  $VC_x$  та  $\gamma$ - $Fe$  (аустеніту). Параметр ґратки  $VC$  ( $4.257 \text{ \AA}$ ), збільшений на  $0.087 \text{ \AA}$  порівняно із карбідом ванадію формульного складу  $VC_{0.88}$  [181]. Таке збільшення параметрів ґратки викликане у першу чергу розчиненням  $Mn$  у  $VC$ . Параметр ґратки аустеніту ( $3.567 \text{ \AA}$ ) 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.

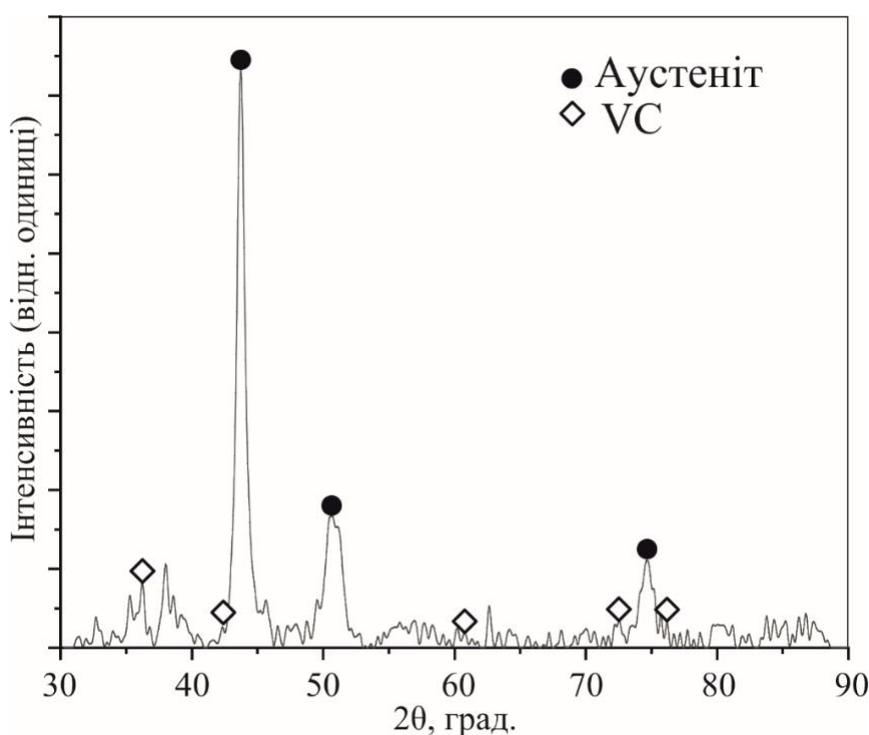


Рисунок 5.11 – Дифрактограма електродугового покриття системи «високомарганцева сталь –  $VC$ »

Аналіз  $EDS$  «карт» розподілу елементів у площині шліфа (рис. 5.12) показує, що області збагачені  $V$  і  $C$  та збіднені  $Fe$  відповідають виділенням по границям та у центрі дендритних зерен, що підтверджує наявність у цих областях карбідів ванадію. Перехід від карбідних прошарків до матриці характеризується плавною зміною концентрації ванадію, яка є ознакою достатньо високої розчинності  $VC$  в аустеніті, а наявність слідів  $Mn$  та  $Fe$  в областях, що

відповідають периферійним ділянкам карбідних прошарків свідчить про їх розчинність у карбідній фазі.

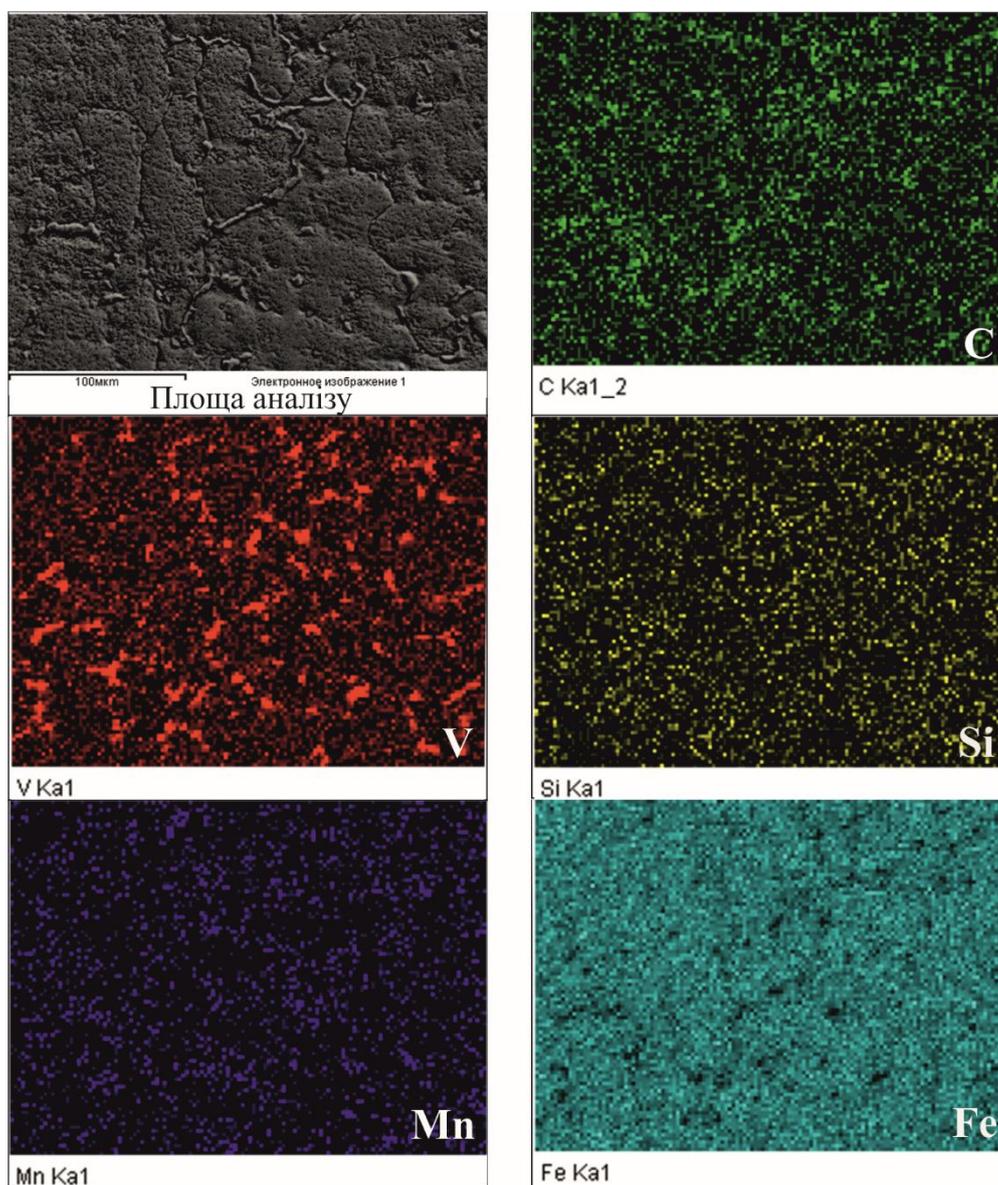


Рисунок 5.12 – «Карти» розподілу елементів електродугового покриття системи «високомарганцева сталь–VC»

Результати визначення твердості покриттів після нанесення та після пластичної деформації (рис. 5.13) показують, що при додаванні VC у кількості від 5 до 15 об. % твердість недеформованих покриттів зростає. Особливо інтенсивним є ріст твердості на початковій стадії (до 5 об. %), що, ймовірно, зумовлено впливом твердорозчинного зміцнення аустеніту за рахунок

розчинення V. 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 розбризкування наплавленого металу.

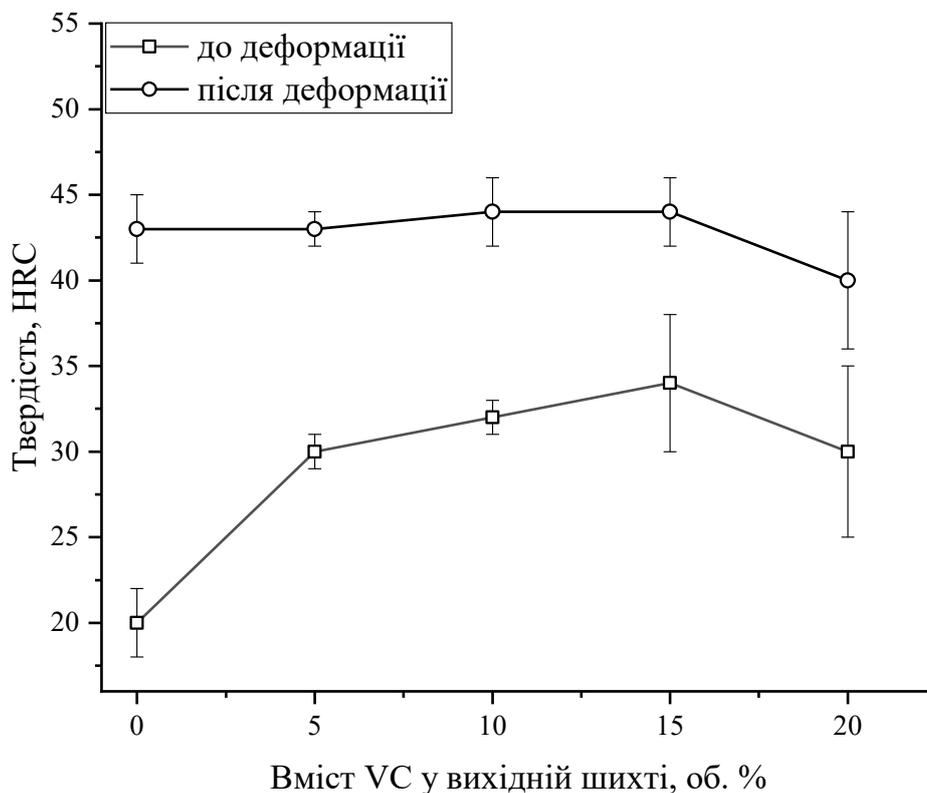


Рисунок 5.13 – Залежність твердості покриттів системи «високомарганцева сталь–VC» залежно від вмісту карбідної фази у деформованому та недеформованому стані

### 5.1.3 Формування структури фазового складу покриттів на основі системи «високомарганцева сталь – TiC»

Розраховане ізотермічне січення системи  $Fe-Ti-C$  при 1273 K із використанням створеної бази даних термодинамічних функцій знаходиться у добрій відповідності із експериментальними даними наведеними у роботі [277] (рис. 5.14). При температурі 1273 K основною структурною складовою сплавів є монокарбід титану  $TiC$  із ГЦК ґраткою, який у широкому концентраційному діапазоні співіснує з аустенітом та графітом (за метастабільних умов додатково

із цементитом). Широка двофазова область  $A+TiC$  межує із вузькою трифазовою областю  $A+\Phi+TiC$  поблизу лінії  $Fe-TiC$ . Збільшення вмісту  $Ti$  у системі призводить до появи двох інтерметалідних фаз: фази Лавеса  $\lambda-Fe_2Ti$  та  $FeTi$ . Фаза Лавеса знаходиться у рівновазі із феритом та  $TiC$  у достатньо широкому концентраційному діапазоні, а інтерметалід  $FeTi$  із  $Ti$  та  $TiC$ . Відповідність між розрахованими та експериментальними даними є підставами для розширення температурного та концентраційного діапазонів відповідно до складу сплавів для наплавлення системи легування  $Fe-Mn-Si-Ti-C$ .

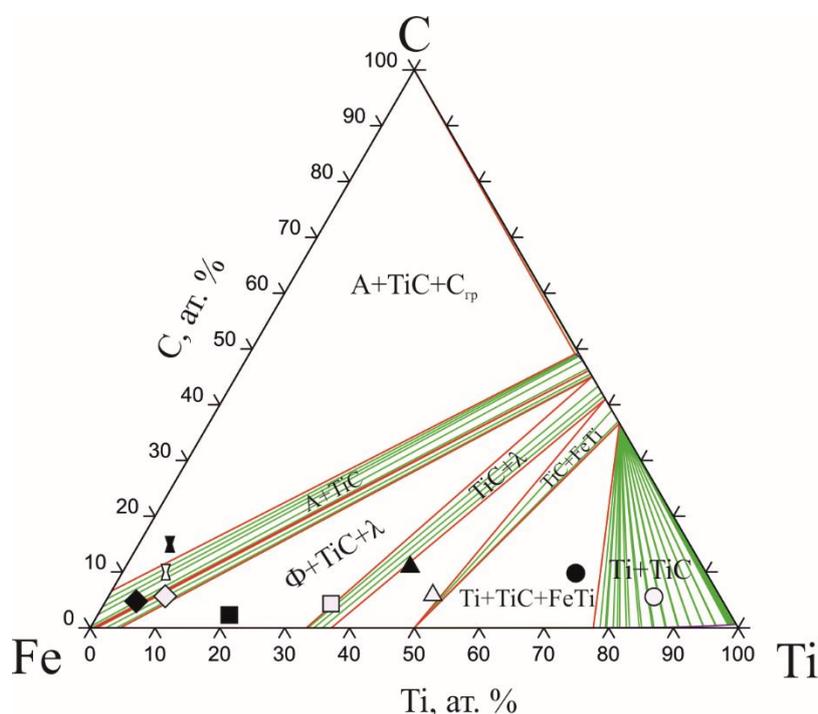


Рисунок 5.14 – Розраховане ізотермічне січення системи  $Fe-Ti-C$  за 1273 K (точками показано експериментальні дані роботи [277])

Політермічне січення, отримане у результаті розрахунку фазової рівноваги по лінії високомарганцева сталь –  $TiC$  (рис. 5.15, а) відноситься до псевдобінарної діаграми евтектичного типу. Евтектична точка припадає на концентрацію  $\sim 0.2$  об. %  $TiC$  та температуру  $\sim 1550$  K. Збільшення кількості  $TiC$  значно підвищує температуру ліквідусу системи, зменшує температурний інтервал існування двофазової області  $A+TiC$ , однак призводить до стабілізації фериту, зміщуючи чотирифазову область  $A+\Phi+TiC+M_3C$  до вищих температур.

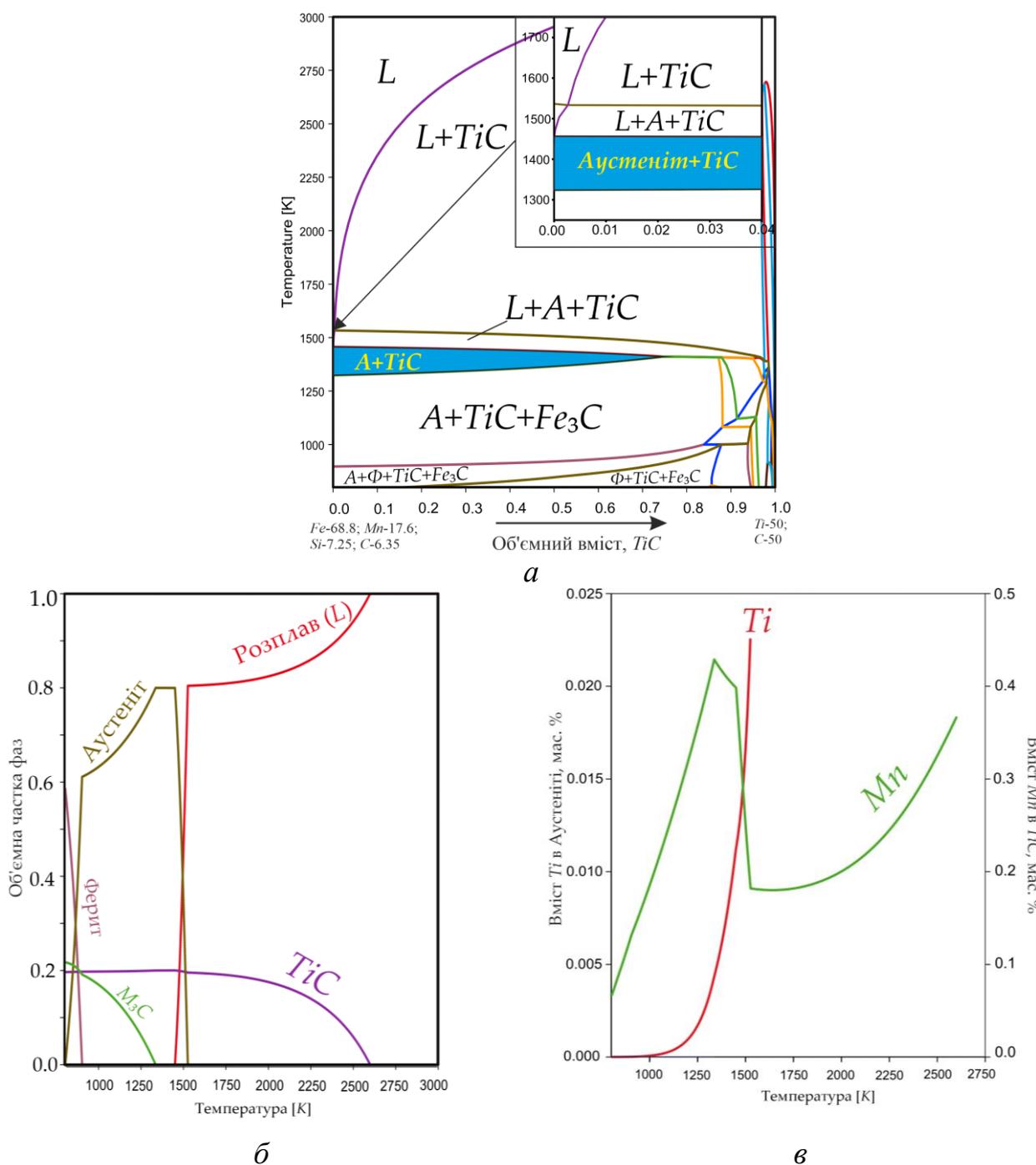


Рисунок 5.15 – Політемірчне січення системи  $Fe-Mn-Si-Ti-C$  по лінії  $Fe_{75.5}-Mn_{19}-Si_4-C_{1.5}$  ( $Fe_{68.8}-Si_{7.25}-Mn_{17.6}-C_{6.35}$ ) –  $TiC$  (а), температурна залежність рівноважної кількості фаз для сплаву із вмістом 20 об. %  $TiC$  (б) і рівноважного вмісту  $Ti$  в аустеніті та  $Mn$  в  $TiC$

Розрахунок температурної залежності рівноважної кількості фаз (рис. 5.15, б) та їх елементного складу (рис. 5.15, в) показує, що процес кристалізації аустеніту та охолодження у твердому стані (в межах двофазової області  $A+TiC$ )

супроводжується підвищенням вмісту  $Mn$  у  $TiC$  до його максимального значення  $\sim 0.45$  мас. %, що має місце за температури безпосередньо перед виділенням цементиту ( $\sim 1300$  K). Подальше охолодження призводить до плавного зниження вмісту  $Mn$  у  $TiC$ . Концентрація  $Ti$  в аустеніті є максимальною на момент його утворення за  $\sim 1500$  K та становить  $\sim 0.022$  мас. %. Зниження температури призводить до нелінійного зменшення вмісту  $Ti$  до  $< 1 \times 10^{-3}$  мас. %. Таким чином, у процесі формування фазового складу під час охолодження перерозподіл ключових елементів ( $Ti$  та  $Mn$ ), що визначають властивості карбідної та аустенітної фаз створює необхідні передумови для формування гетерофазової структури із обмеженою розчинністю між карбідною та металевими фазами. Експериментальний аналіз мікроструктури отриманого покриття (рис. 5.16) показує, що воно складається із сталеві матриці у якій рівномірно розподілені дисперсні (розмірами до 2 мкм) армівні включення  $TiC$ . За результатами EDS аналізу центральних областей таких включень показує високу інтенсивність піків для  $Ti$  та  $C$  (рис. 5.16, спектр 1), які характерні для  $TiC$ , склад якого близький до стехіометричного. Крім цього у  $TiC$  було виявлено незначні сліди (до 1 ат. %)  $Fe$ ,  $Mn$  та  $N$ . Матрична сталева фаза містить одночасно високі концентрації  $Fe$  та  $Mn$  (рис. 5.16, спектр 2), що відповідають марганцевому аустеніту. Разом із цим по границях зерен матриці розташовані області із евтектоїдною морфологією, яка, очевидно, формується за участі цементитної фази. Загалом отримана структура не є сприятливою для забезпечення як абразивної зносотривкості так і для ударостійкості, оскільки з одного боку висока дисперсність армівної фази не дозволяє ефективно протидіяти процесам мікрорізання, оскільки армівні частинки можуть відділятися разом із мікростружкою, а з іншого наявність евтектоїдних колоній по границях зерен ускладнює деформаційне зміцнення, за рахунок формування жорсткого каркасу навколо аустенітних зерен.

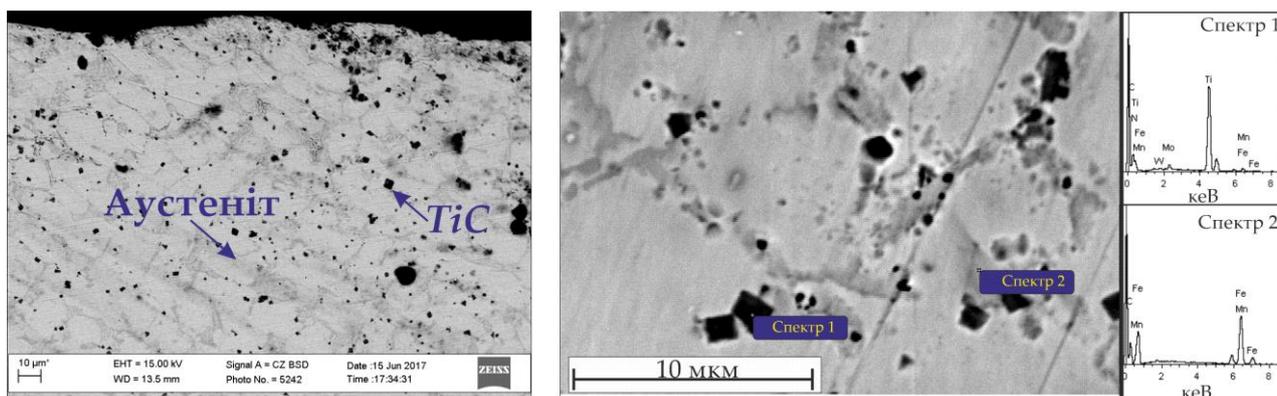


Рисунок 5.16 – Мікроструктура наплавленого покриття системи «високомарганцева сталь– $TiC$ » за різних збільшень та мікротвердість на границі покриття – основа (вміст  $TiC$  у початковій шихті  $\sim 15\%$  об.)

Результати  $XRD$  аналізу (рис. 5.17) знаходяться у відповідності із даними мікроструктурних досліджень, оскільки свідчать про наявність двох основних фаз із ГЦК структурою:  $TiC$  із параметром ґратки  $4.329 \text{ \AA}$ , що відповідає стехіометричному складу та  $\gamma-Fe$  із параметром  $3.588 \text{ \AA}$ , який відповідає марганцевому аустеніту здатному до наклепу.

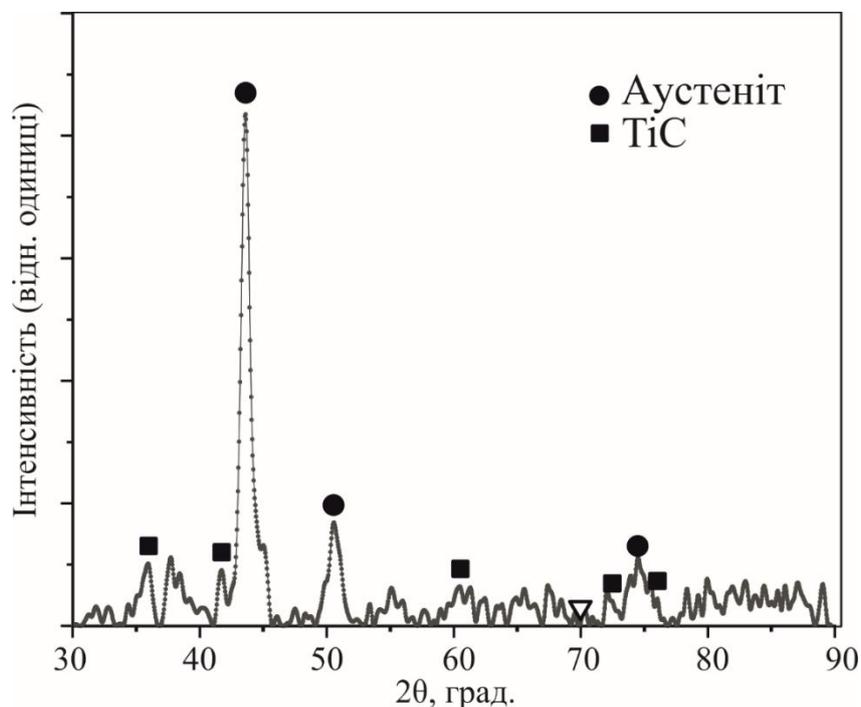


Рисунок 5.17 – Дифрактограма наплавленого покриття системи «високомарганцева сталь –  $TiC$ »

Аналіз *EDS* «карт» отриманого покриття (рис. 5.18) показує переважну локалізацію *Ti* та *C* в областях, які відповідають карбідним фазам із плавним переходом в області, що відповідають матриці наплавленого шару. *Mn*, *Fe* та *Si* сконцентровані в областях що відповідають  $Fe_{\gamma}(Mn, Si)$  матричній фазі та міжзерновим границям.

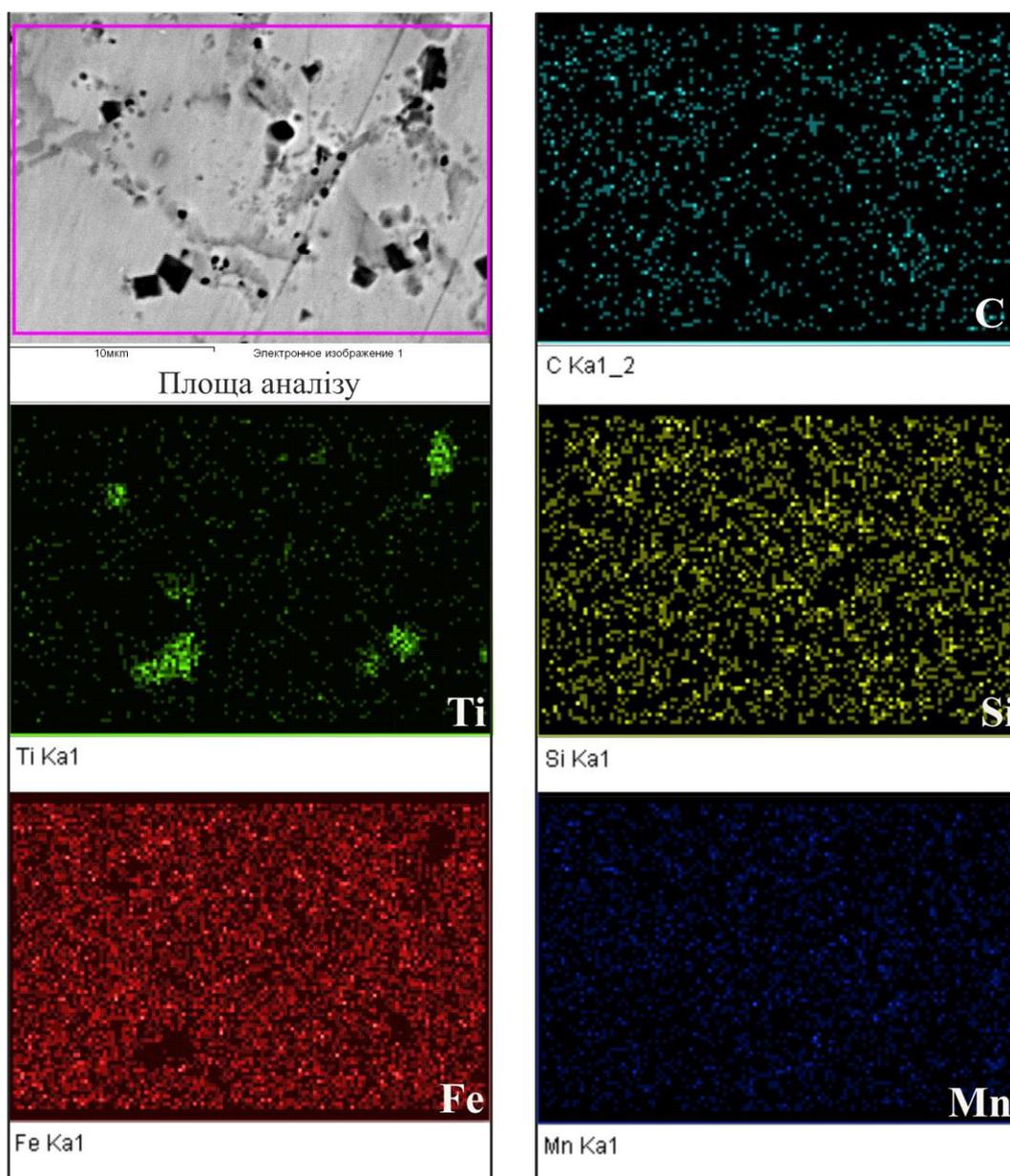


Рисунок 5.18 – «Карты» розподілу елементів наплавленого покриття системи «високомарганцева сталь –  $TiC$ »

Результати вимірювання макротвердості (рис. 5.19, *a*) покриттів у вихідному та деформованому стані показує, що у вихідному стані підвищення вмісту карбідної фази до 15 об. % призводить до практично лінійного зростання твердості від  $\sim 20$  до  $\sim 42$  HRC. Подальше підвищення вмісту  $TiC$  призводить до зниження твердості, що зумовлено погіршенням технологічних умов наплавлення, зокрема і через порівняно низьку змочуваність  $TiC$  розплавами сталей. У результаті покриття формується із значною кількістю дефектів типу пор, тріщин, відшарувань (рис. 5.19, *б*). Вимірювання твердості покриттів у деформованому стані показує, що даним покриттям властива здатність до деформаційного зміцнення, що посилюється під впливом наявності карбідної фази. Зокрема у результаті підвищення вмісту  $TiC$  до 15 об. % твердість деформованої поверхні зростає від  $\sim 42$  до  $\sim 52$  HRC.

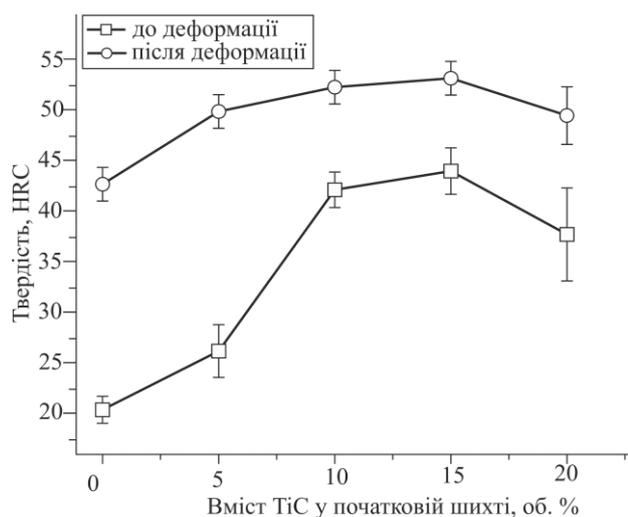
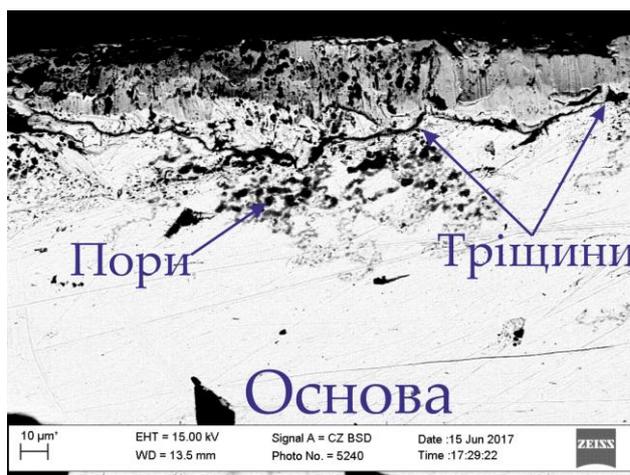
*a**б*

Рисунок 5.19 – Залежність твердості покриттів системи «високомарганцева сталь– $TiC$ » залежно від вмісту карбідної фази у деформованому та недеформованому стані (*a*) та структура покриття із вмістом  $TiC$  у вихідній шихті понад 20 об. % (*б*).

#### 5.1.4 Формування структури фазового складу покриттів на основі системи «високомарганцева сталь – $Mo_2C$ »

На першому етапі аналізу процесу формування структури було проведено оцінку коректності вибраних термодинамічних параметрів шляхом порівняння розрахованих областей фазової рівноваги для багатого системи  $Fe-Mo-C$  кута із експериментальними даними [278]. Результати порівняння розрахованих та експериментальних даних (рис. 5.20) показують, що вони знаходяться у хорошій відповідності для основних областей співіснування аустеніту та фериту із карбідними фазами, що утворюються у високомолібденових сталях. Слід зазначити, що на відміну від систем  $Fe$  із  $TiC$ ,  $NbC$  та  $VC$  у даній системі не формуються карбідні фази із ГЦК структурою, натомість у системі стабільними фазами є складний карбід  $M_6C$  ( $Fe_3Mo_3C$ ),  $\xi$  – карбід ( $FeMo_2C$ ),  $Mo_2C$  та цементитна фаза, легована  $Mo$ . Поряд з цим в  $\gamma-Fe$  спостерігається достатньо висока розчинність  $Mo_2C$ , що призводить до утворення широкої однофазової аустенітної області.

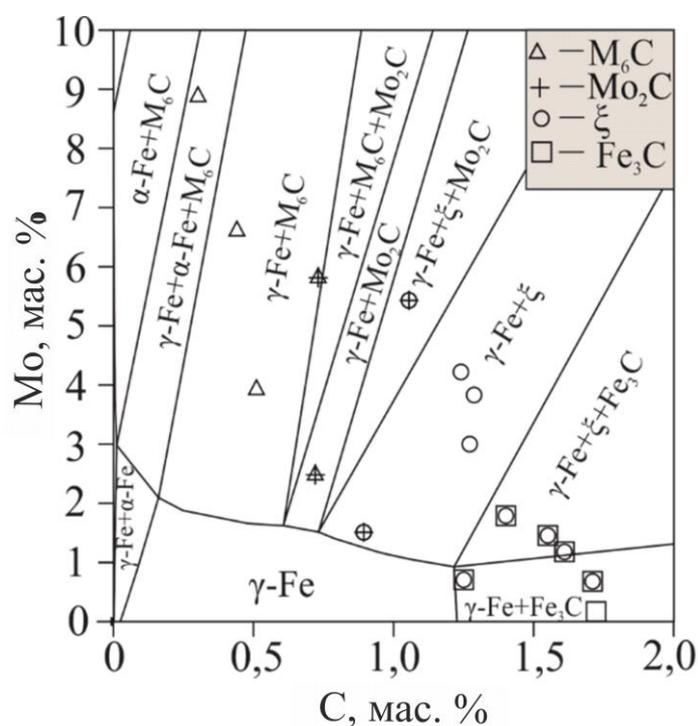


Рисунок 5.20 – Розрахований фрагмент ізотермічного січення у багатому залізом куті для системи  $Fe-Mo-C$  за 1173 K (точками показано експериментальні дані роботи [278]).

Результати аналізу псевдобінарного січення «високомаргацева сталь –  $Mo_2C$ » (рис. 5.21, а) показує, що воно відноситься до евтектичного типу із евтектикою  $A+(Mo,M)_2C$ , яка припадає на вміст карбідної фази  $\sim 10$  ат. %. Первинна кристалізація карбиду  $Mo,M)_2C$  починається за 1750 К (рис. 5.21, б), при цьому по мірі зниження температури вміст розчиненого Mn у карбідній фазі зростає від 10 до 20 мас. % (рис. 5.21, в)

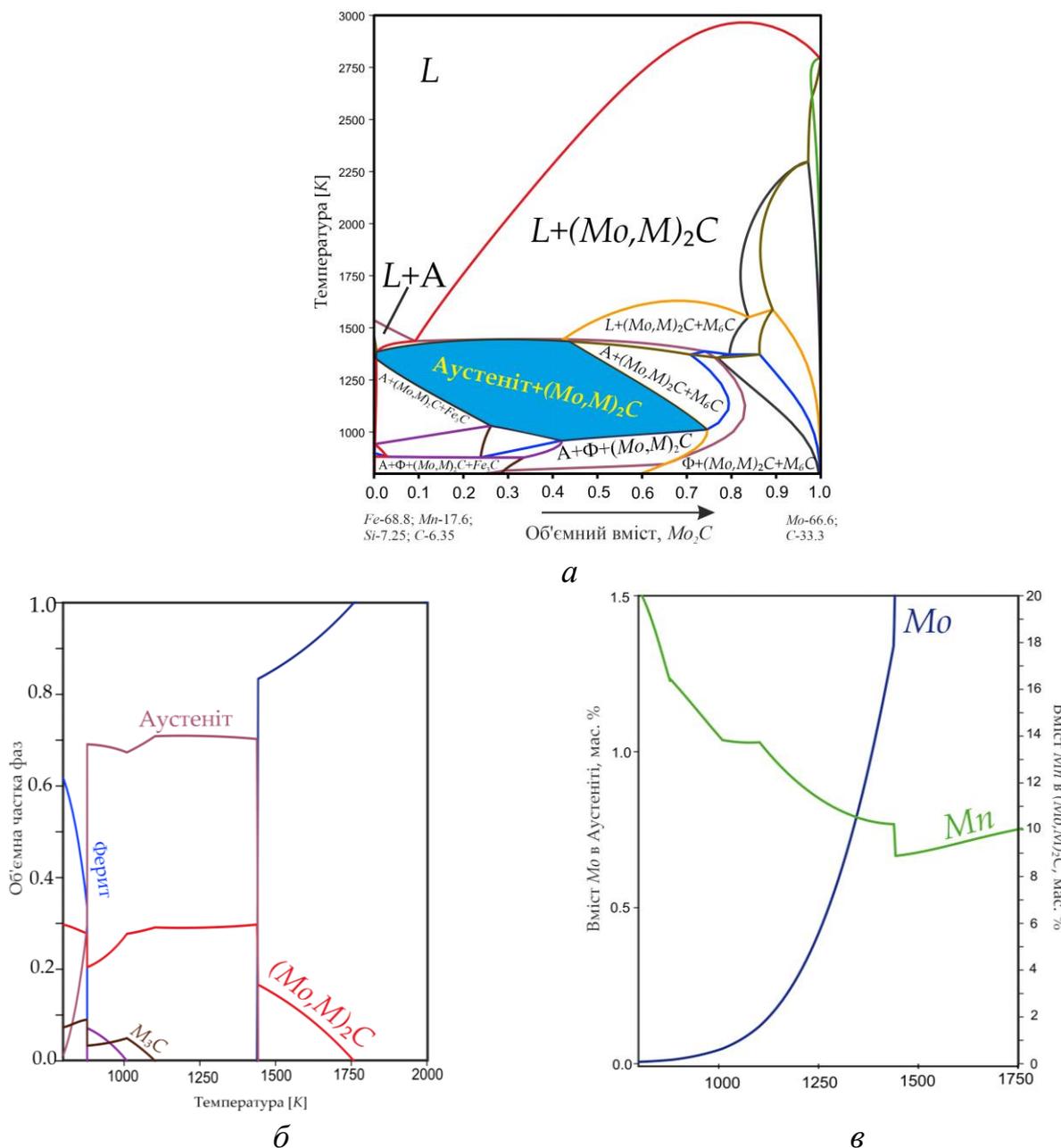


Рисунок 5.21 – Політемірчне січення системи  $Fe-Mn-Si-Mo-C$  по лінії  $Fe_{75.5}-Mn_{19}-Si_4-C_{1.5}$  ( $Fe_{68.8}-Si_{7.25}-Mn_{17.6}-C_{6.35}$ ) –  $Mo_2C$  (а), температурна залежність рівноважної кількості фаз для сплаву із вмістом 20 об. %  $Mo_2C$  (б) рівноважного вмісту  $Mo$  в аустеніті та  $Mn$  в  $Mo_2C$  (в)

Дослідження мікроструктури експериментального сплаву (рис. 5.22) показує що фаза збагачена *Mo*, яка за результатами розрахунків представляє собою твердий розчин формульного складу близького до  $(Mo,Fe,Mn)_2C$  кристалізується у вигляді тонких прошарків, які оточують аустенітну фазу. При цьому спостерігається значна дифузія *Mo* у матеріал основи, а видима границя між покриттям та основою характеризується неоднорідністю та наявністю мікропор. *EDS* аналіз вздовж лінії, що проходить перпендикулярно лінії сплавлення показує, що прошарки карбідної фази є збагаченими *Mo* та *Mn*, що знаходиться у відповідності із результатами розрахунку рівноважного фазового складу (рис. 5.21).

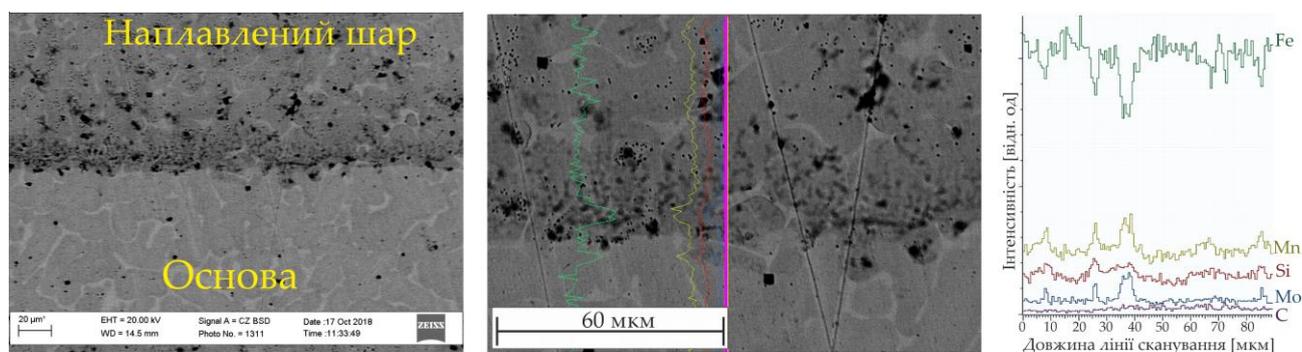


Рисунок 5.22 – Мікроструктура наплавленого покриття системи «високомарганцева сталь –  $Mo_2C$ » за різних збільшень та розподіл елементів покриття – основа (вміст  $Mo_2C$  у початковій шихті ~ 15 % об.)

Аналіз *EDS* «карт» (рис. 5.23) показує порівняно високу насиченість поверхневого шару вуглецем, локалізацію *Mo* та *Mn* в областях, які відповідають прошаркам карбідної фази, а *Fe* і *Si* розподілені достатньо рівномірно. Такий перерозподіл елементів є сприятливим із позиції забезпечення деформаційного зміцнення, оскільки основний елемент який забезпечує стабільність аустенітної фази (*Mn*) розчиняється у карбідній фазі у значних кількостях. Крім того, формування карбідної фази у вигляді прошарків блокує проходження пластичної деформації через формування мікрооб'ємів, замкнутих карбідною сіткою. З іншого боку, розчинений *Mo* проявляє себе як достатньо сильний інгібітор

утворення цементиту, що є позитивним фактором для забезпечення деформаційного зміцнення матриці.

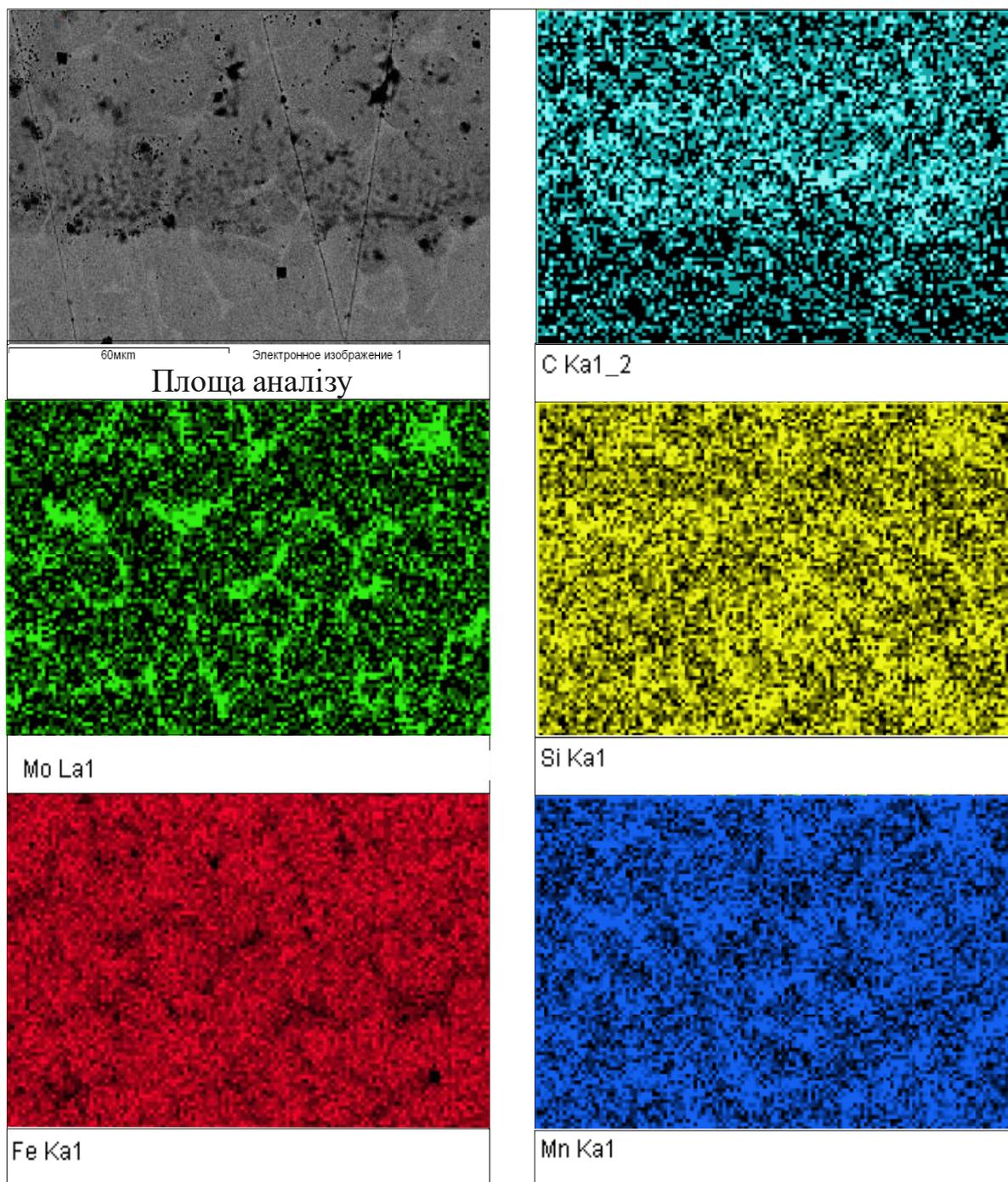


Рисунок 5.23 – «Карти» розподілу елементів наплавленого покриття системи «високомарганцева сталь –  $Mo_2C$ »

Результати вимірювання твердості покриттів у вихідному та деформованому стані (рис. 5.24) показує, що підвищення вмісту  $Mo_2C$  до 20 об. %

призводить до практично лінійного зростання твердості до  $\sim 35$  HRC. Деформація покриттів дозволяє забезпечити незначне деформаційне зміцнення до 45 HRC лише для концентрацій до 10 об. %.

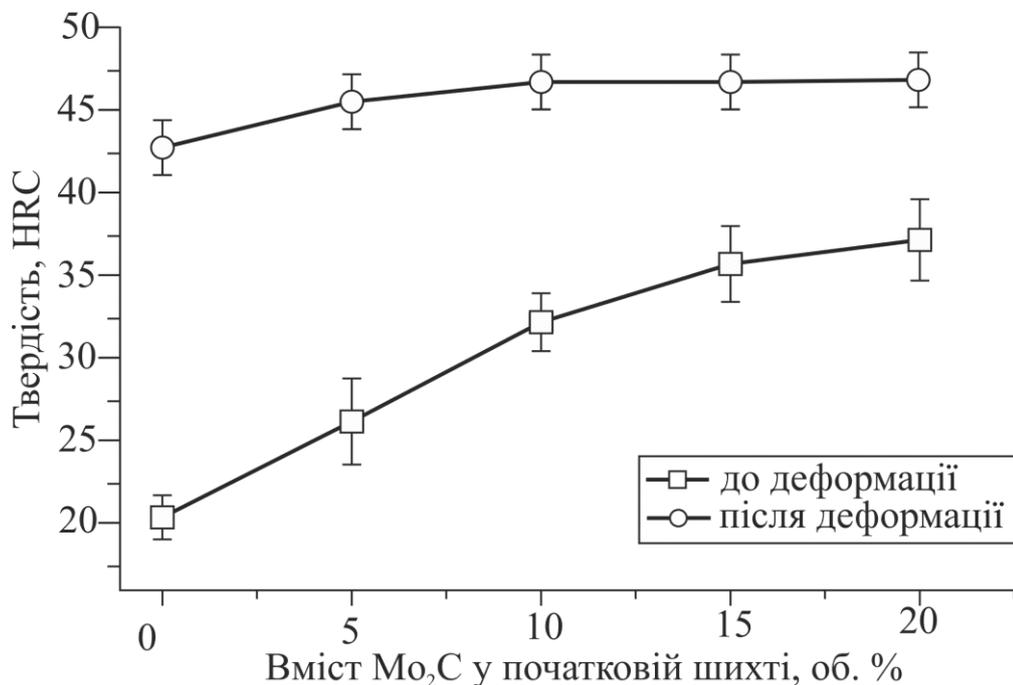


Рисунок 5.24 – Залежність твердості покриттів системи високомарганцева сталь –  $Mo_2C$  залежно від вмісту карбідної фази у деформованому та недеформованому стані

Узагальнення даних, щодо формування структури високомарганцева сталь – карбід показує суттєві відмінності залежно від природи карбідної фази. У системах із  $NbC$  та  $TiC$  формується матрично-армована структура, де первинні карбіди виділяються у вигляді рівномірно розподілених дисперсних фаз із формою, близькою до кубоїдної. Для систем із  $VC$  та  $Mo_2C$  характерне формування карбідної фази у вигляді прошарків по границях зерен аустенітної фази. Проте у всіх розглянутих випадках аустенітна фаза зберігає компонентний склад, що властивий для деформаційного зміцнення.

Таким чином, отримані результати свідчать про те, що використання карбідних фаз  $NbC$ ,  $TiC$ ,  $VC$  та  $Mo_2C$  у чистому вигляді, як армівних компонентів

для високомарганцевої сталі не є оптимальним як із позиції морфології карбідних фаз так і з позиції рівня їх фізико-механічних властивостей.

## 5.2 Аналіз формування структури та фазового складу покриттів системи (Fe) – складний карбід

### 5.2.1 Аналіз псевдобінарних діаграм системи Fe-складний карбід

Враховуючи, що відповідно до розрахунків проведених у розділі 3 тверді розчини на основі карбідних фаз характеризуються суттєво вищим комплексом механічних властивостей а їх стабільність підвищується по мірі наближення до еквімолярних концентрацій металевих компонентів було проведено аналіз псевдобінарних діаграм стану Fe–MC, де MC представляє собою чисті карбідні фази NbC, TiC, VC та MoC (рис. 5.25). Їх аналіз показує, що їх спільною ознакою є евтектичний тип псевдобінарних діаграм стану та наявність двофазових областей, у яких аустеніт існує у рівновазі із карбідними фазами із структурою NaCl, проте залежно від типу карбідної фази вони мають відмінності у положенні евтектичних точок та ширині двофазових областей A+MC.

Аналіз побудованої псевдобінарної діаграми системи Fe – NbC показує, що вона відноситься до евтектичного типу з  $T_{пл}$  евтектики  $\sim 1750$  K та вмістом карбідної фази  $\sim 5$  об. %. Рівноважними фазами у системі є, власне, NbC, який, залежно від температури та концентрації, знаходиться у рівновазі із розплавом, аустенітом та феритом, формуючи відповідні дво- та трифазові області. Підвищення вмісту NbC у системі призводить до закономірного збільшення температури плавлення сплавів, незначного зниження температурного інтервалу існування трифазової області A+ $\Phi$ +NbC, розширення області L+A+NbC та практично не впливає на температурний діапазон існування двофазових областей A+ NbC та  $\Phi$ +NbC. Наявність NbC запобігає утворенню цементиту у системі, що призводить до того, що структура усіх сплавів після завершення усіх перетворень двофазова ( $\Phi$ +NbC).

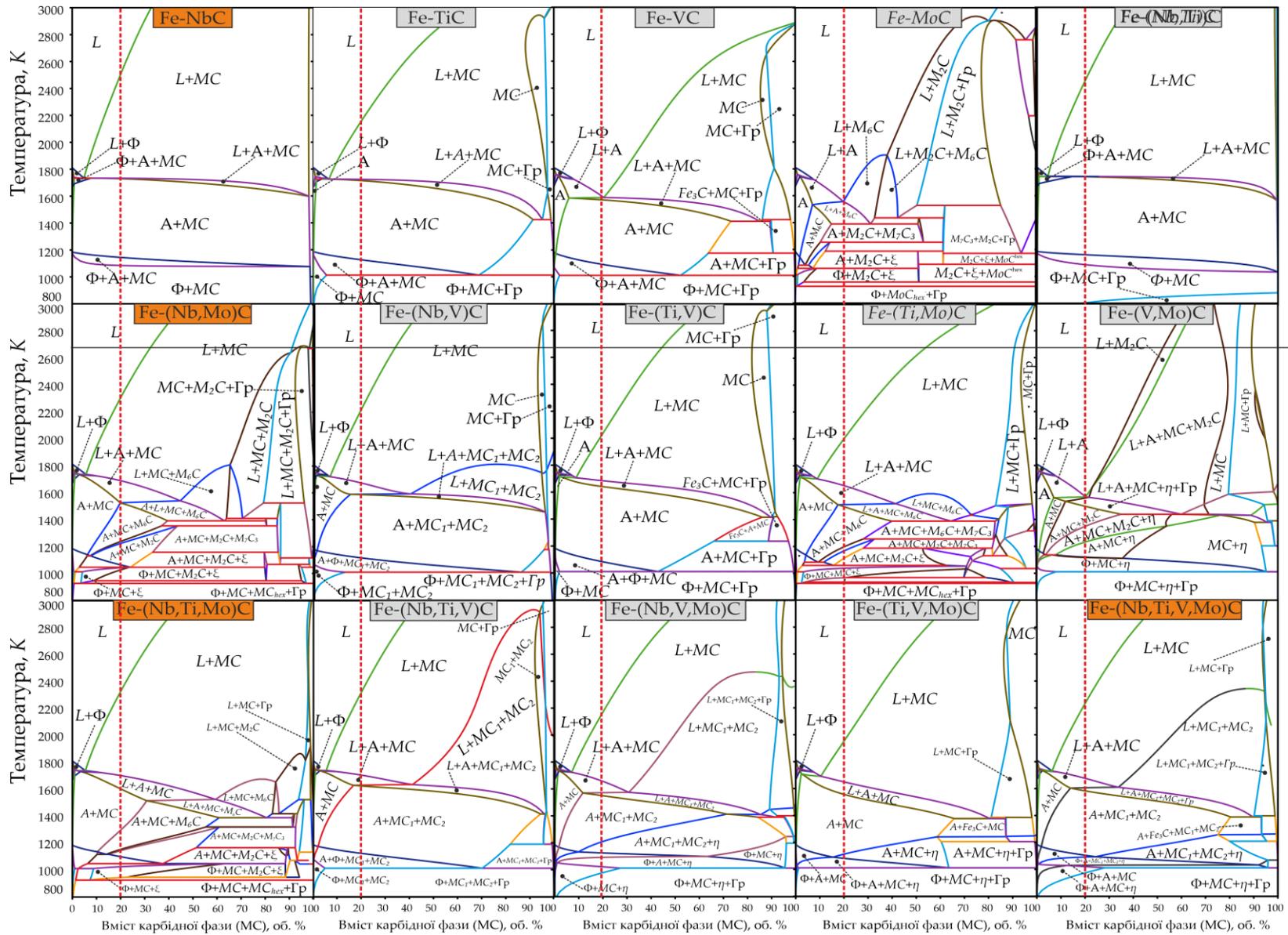


Рисунок 5.25 – Псевдобінарні діаграми стану систем залізо - карбід (еквімолярні суміші карбідів)

Загальний вигляд псевдобінарної діаграми стану  $Fe-TiC$  є близьким до  $Fe-NbC$ , проте евтектична точка зміщена у сторону збільшення концентрації карбідної фази до  $\sim 8$  об. %, а двофазова область  $A+TiC$  є дещо вужчою за рахунок формування трифазової області  $A+TiC+Gr$  для значних концентрацій  $TiC$ . Поява такої області зумовлена відхиленням концентрації вуглецю у  $TiC$  від стехіометричної (у сторону зменшення). Таким чином, після завершення усіх перетворень фазовий склад сплавів представлено трьома фазами:  $\Phi+TiC+Gr$ . Псевдобінарна діаграма  $Fe-VC$  є схожою до діаграми  $Fe-TiC$  проте характеризується відмінностями зумовленими суттєво вищою розчинністю  $VC$  в аустеніті, результатом якої є наявність досить широкої однофазової аустенітної області для діапазону концентрацій  $0-5$  об. %  $VC$ . Крім того, евтектична точка припадає на концентрацію  $20$  об. %  $VC$  та температуру  $1600$  К. За високих концентрацій  $VC$  у системи має місце поява як графіту так і цементиту ( $Fe_3C$ ), яка викликана більш суттєвим відхиленням від стехіометрії для  $VC$  порівняно із  $TiC$ . Проте фазовий склад сплавів після завершення усіх перетворень представлений трьома фазами  $\Phi$ ,  $VC$  та  $Gr$ . Псевдобінарна діаграма стану  $Fe-Mo_2C$  має принципові відмінності від діаграм для систем  $Fe-(NbC, TiC, MoC)$ , оскільки у даній системі не формуються карбідні фази із ГЦК структурою. Натомість стабільними фазами є складний карбід типу  $Fe_3Mo_3C$  ( $M_6C$ ), твердий розчин на основі карбиду молібдену  $Mo_2C$  із ГЦЗ ґраткою ( $M_2C$ ),  $\xi$  – карбіди типу  $Fe_{11}Mo_6C_5$  ( $\zeta$ ), карбід типу  $M_7C_3$  та карбід із структурою аналогічною до карбиду вольфраму ( $MoC_{hex}$ ). Вказані карбідні фази співіснують із аустенітом у різних температурно-концентраційних діапазонах та формуються в результаті серії нонваріантних реакцій. Разом з цим для даної системи характерна наявність однофазової аустенітної області, аналогічно до системи  $Fe-VC$ , присутність якої свідчить про достатню високу одночасну розчинність  $C$  та  $Mo$  в аустеніті. У діапазоні концентрацій до  $20$  об. % карбідної фази аустеніт, головним чином, співіснує із карбідною фазою  $M_6C$ . Після проходження усіх перетворень структура сплаву складається із трьох фаз  $\Phi$ ,  $MoC_{hex}$  та  $Gr$ . Діаграма системи  $Fe-(Ti, Nb)C$  свідчить про формування ряду неперервних твердих розчинів

$(Ti,Nb)C$ , які показують високу стабільність подібно до такої для вихідних компонентів. При цьому діаграма стану є близькою до системи  $Fe-NbC$ , однак характеризується більш широкою трифазовою областю  $A+\Phi+MC$  та стабілізацією графіту для вмісту карбідної фази понад 20 об. %, як наслідок порушення стехіометрії твердих розчинів  $(Ti,Nb)C$ , яка призводить до надлишку  $C$ . Додавання  $NbC$  та  $MoC$  в еквімолярних кількостях веде до кардинальної зміни виду діаграми фазової рівноваги  $Fe-NbC$ , головним чином за рахунок появи нової фази  $M_6C$ , яка співіснує із іншими фазами діаграми стану, формуючи дво-три- та чотирифазові області. Карбід  $M_6C$  кристалізується із розплаву при вмісті  $C_{зв} > 10$  %. Підвищення вмісту  $NbC+MoC$  у системі веде до стабілізації фериту та розширення концентраційно-температурних діапазон існування області  $A+\Phi+MC+M_6C$ . Структура усіх сплавів після завершення усіх перетворень трифазова та складається із фериту, карбідів  $MC$  і  $MoC_{hex}$ , а також графіту. Діаграма  $Fe-(Nb,V)C$  характеризується принциповою відмінністю від діаграми  $Fe-(Nb,Ti)C$ , яка полягає у тому, що дана система не характеризується формуванням ряду неперервних твердих розчинів карбідних фаз ГЦК ґраткою у твердому стані. Твердий розчин  $MC$ , який виділяється із розплаву розпадається на дві карбідні фази  $MC_1$  та  $MC_2$ , які представляють собою розчини із ГЦК структурою із домінуючим вмістом  $Nb$  та  $V$ . Таким чином, після завершення перетворень у твердому стані структура сплавів є чотирифазовою:  $\Phi+MC_1+MC_2+Gr$ . У система  $Fe-(Ti,V)C$  домінуючим є характер фазової рівноваги характерний  $Fe-TiC$ , оскільки у даній системі стабільним є високотемпературний твердий розчин  $MC$ , який входить до складу евтектики із аустенітом, що містить  $\sim 10$  об. % карбідної фази. За температури 800 K структура сплавів трифазова  $\Phi+(Ti,V)C+Gr$ . Діаграма  $Fe-(Ti,Mo)C$  багато у чому аналогічна до  $Fe-(Nb,Mo)C$ , оскільки у високотемпературній області має місце формування твердого розчину із необмеженою розчинністю  $MC$ , який зі зниженням температури розпадається із утворенням фази  $M_6C$ , що співіснує із аустенітом у широкому інтервалі. У системі  $Fe-(V,Mo)C$  високотемпературна область не містить необмежених твердих розчинів типу  $MC$ , натомість має місце

формування двох обмежених розчинів  $MC$  та  $M_2C$ , де домінуючими компонентами є  $V$  та  $Mo$ , відповідно. Температура плавлення евтектики у даній системі є порівняно низькою ( $\sim 1600\text{ K}$ ), а вміст карбідної фази аналогічний до системи  $Fe-VC$ . У низькотемпературних областях діаграми стабільним є гексагональний  $\eta$ -карбід на основі  $MoC$  ( $\eta$ ), відповідно структура сплавів після закінчення основних перетворень у всьому діапазоні є чотирифазовою :  $\Phi+MC+\eta+\Gamma$ . Аналіз псевдобінарної діаграми  $Fe - (Nb, Ti, Mo)C$  показує, що порівняно із  $Fe-(Nb, Mo)C$  додавання  $Ti$  суттєво підвищує стабільність твердого розчину у високотемпературному інтервалі, що проявляється у розширенні області існування двофазової області  $L+MC$ . Нижче  $1600\text{ K}$  спостерігається розширення двофазової області  $A+MC$  та відповідне зниження стабільності інших карбідних фаз. Разом з цим, після завершення основних перетворень фазовий склад сплавів аналогічний системі  $Fe-(Nb, Mo)C$ . Аналіз системи  $Fe-(Nb, Ti, V)C$  показує, що розширення системи  $Fe-(Nb, V)C$  за рахунок додавання  $Ti$  призводить до зменшення стабільності розчину  $MC$ , який містить рівні кількості металевих компонентів за рахунок посилення тенденції до його розпаду на дві карбідні фази  $MC_1$  та  $MC_2$  із домінуючим вмістом  $Nb$  та  $Ti$ , відповідно. У результаті цього, нижче лінії ліквідус дані дві карбідні фази співіснують із аустенітом, а після поліморфного перетворення  $\gamma-Fe \rightarrow \alpha-Fe$  – із феритом. Таким чином, фазовий склад сплавів після завершення основних перетворень аналогічний такому для  $Fe-(Nb, V)C$  і складається із чотирьох фаз :  $\Phi$ ,  $MC_1$ ,  $MC_2$  та  $\Gamma$ . Аналогічна тенденція до декомпозиції твердого розчину  $MC$  на дві карбідні фази ( $MC_1$  та  $MC_2$ ) має місце у системі  $Fe-(Nb, V, Mo)C$ , проте у результаті перетворень у твердому стані формується багата  $Mo$  карбідна  $\eta$ -фаза. Відповідно, за  $800\text{ K}$  сплави складаються із  $\Phi+MC+\eta+\Gamma$ . Як видно із діаграми стану  $Fe-(Ti, V, Mo)C$  заміна  $Nb$  на  $Ti$  забезпечує вищу стабільність твердого розчину у всьому інтервалі температур проте нижче  $1200\text{ K}$  спостерігається стабілізація фази  $\eta$ , яка призводить до формування чотирифазової структури аналогічної до системи  $Fe-(Nb, V, Mo)C$ . Наявність усіх чотирьох металевих компонентів карбідних фаз у системі  $Fe-(Nb, Ti, V, Mo)C$  забезпечує характер

фазової рівноваги що має ряд спільних ознак із системами  $Fe-(Nb, V, Mo)C$  та  $Fe-(Nb, V, Mo)C$ . Це, зокрема, проявляється у тенденції до формування двох окремих карбідних фаз із ГЦК структурою та формуванню  $\eta$  фази за температур нижче  $\sim 1200\text{ K}$ , яка співіснує із аустенітом та феритом. Відповідно до цього, фазовий склад сплавів після є аналогічним до наведених систем та представлений чотирма фазами ( $\Phi+MC+\eta+\Gamma$ ).

Загалом аналіз псевдобінарних діаграм системи залізо–(простий) багатокомпонентний карбід показує, що негативних факторів з позиції розроблення сплавів для наплавлення можна віднести основні наступні: декомпозиція твердого розчину на декілька ГЦК фаз ( $MC_1$  та  $MC_2$ ), яка характерна для багатокомпонентних систем із  $V$  (системи,  $Fe-(Nb, V)C$ ,  $Fe-(Nb, V, Mo)C$ ,  $Fe-(Nb, Ti, V)C$ ,  $Fe-(Nb, Ti, V, Mo)C$ ), формування значних об'ємів  $\eta$ - фази, яка може формувати неперервну сітку по границях зерен, що характерне для систем, де присутня комбінація  $Mo$  та  $V$ , а також стабілізація цементитної фази у деяких системах із  $Ti$  та  $V$ . Таким чином, із урахуванням проведеного аналізу, а також аналізу взаємодії окремих компонентів із високомарганцевою сталлю для експериментального аналізу було вибрано системи  $Fe-NbC$ ,  $Fe-(Nb, Mo)C$ ,  $Fe-(Nb, Mo, Ti)C$  та  $Fe-(Nb, Ti, V, Mo)C$

### 5.2.2 Формування фазового складу та структури покриття системи $Fe-NbC$

Структура покриття системи  $Fe-NbC$  (рис. 5.26, а) складається із дисперсних (розмірами  $\sim 5\text{ мкм}$ ) огранених карбідних фаз, які достатньо рівномірно розподілені у сталевій основі. При цьому сталева матриця не містить областей із виразними перлітними колоніями та цементитом типовими для вуглецевих сталей. Мікроструктура відповідає результатам термодинамічних розрахунків (рис. 5.26, б). Середня мікротвердість поблизу зони сплавлення, виміряна зі сторони нанесеного шару є порівняно невисокою та становить  $\sim 3.6$  ГПа. Разом з цим зона сплавлення (рис. 5.26, в) характеризується суцільністю, відсутністю видимих (за умов мікроскопічних досліджень) дефектів та плавним переходом від основи до покриття. Відповідно до розрахованого перерозподілу

елементів між фазами розчинність  $Fe$  у карбідній фазі є низькою ( $< 1$  ат. %), що не може негативно вплинути на рівень її зносостійкості (рис. 5.26, *з*).

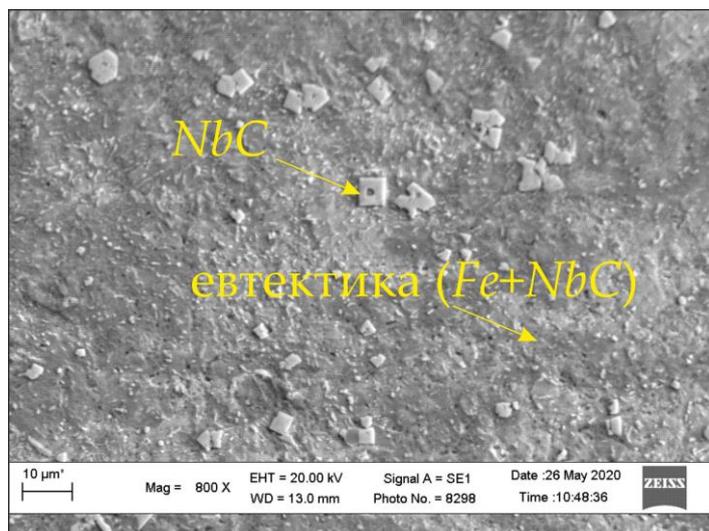
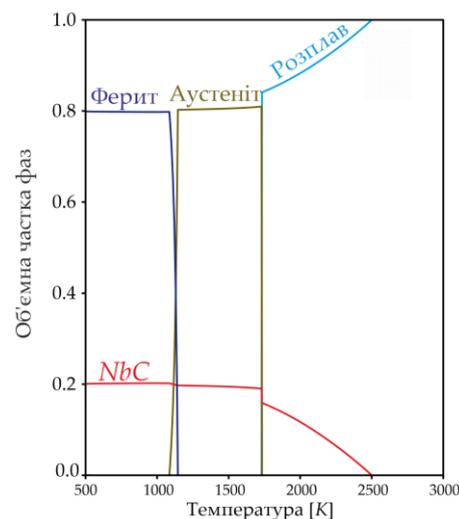
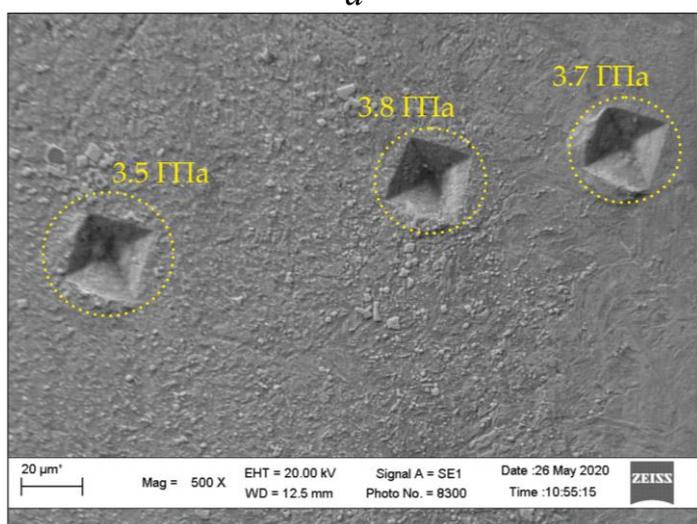
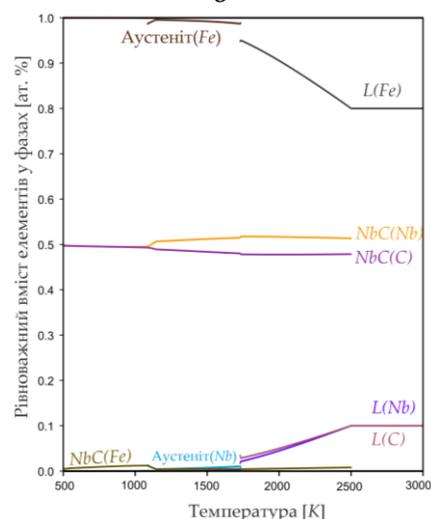
*а**б**в**г*

Рисунок 5.26 – Аналіз формування структури покриття системи  $Fe-NbC$  :  
*а* – мікроструктура покриття, *б* – розрахований рівноважний фазовий склад,  
*в* – зона сплавлення, *г* – рівноважний елементний склад фаз

За результатами аналізу дифрактограми наплавленого шару (рис. 5.27) видно, що він складається із двох основних фаз:  $NbC$  із ГЦК ґраткою (просторова група  $Fm-3m$ ) та параметром ґратки  $4.376 (\pm 0.0026) \text{ \AA}$ , який суттєво зменшений на  $0.1 \text{ \AA}$  по відношенню до карбиду ніобію стехіометричного складу та ферит із ОЦК ґраткою та параметром  $2.870 \pm 0.00044 \text{ \AA}$ , що незначно (на  $0.01 \text{ \AA}$ )

збільшений по відношенню до чистого  $\alpha$ -*Fe*. Такий характер зміни параметрів кристалічної ґратки фаз ймовірно викликаний незначним розчиненням *Nb* та *C* із карбідної фази у фериті.

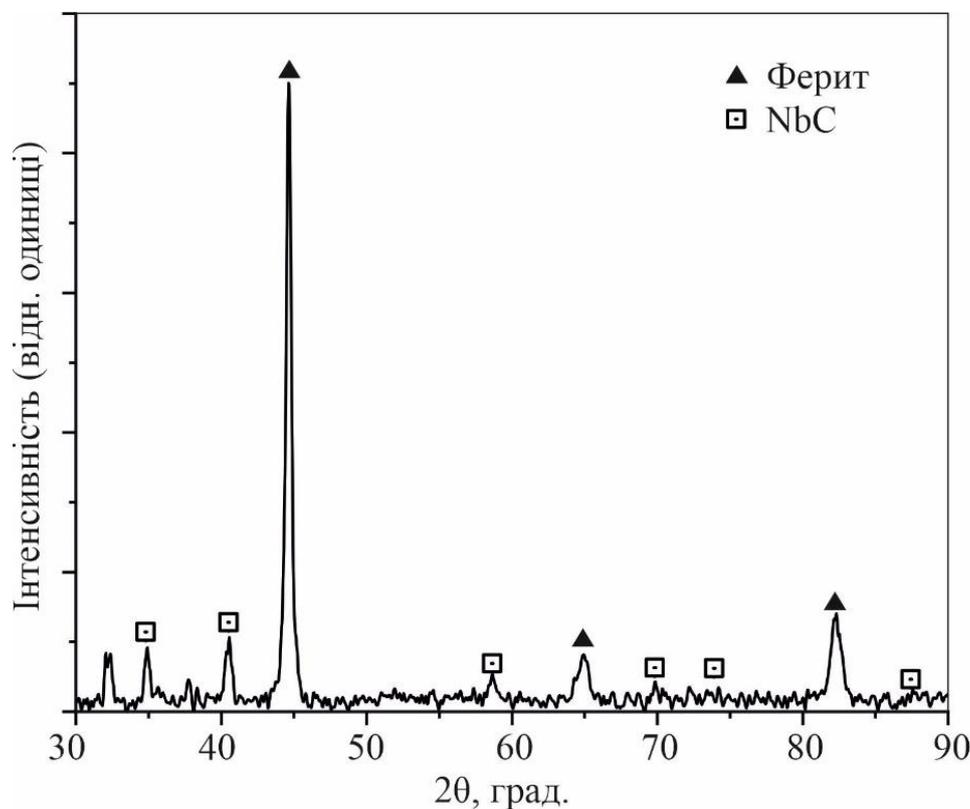


Рисунок 5.27 – Дифрактограма покриття системи *Fe–NbC*

Результати *EDS* аналізу фрагменту наплавленого шару (рис. 5.28) якісно підтверджують низьку розчинність *NbC* у фериті визначену за результатами термодинамічного та *XRD* аналізу, оскільки ділянки, що збагачені *Nb* та збіднені *Fe* мають виразні контури, які відповідають переважно кубічній формі карбідних фаз. Таким чином, дифузійна зона на границях *NbC* – ферит у покриттях даної системи легування розвинена слабо тому, враховуючи високу дисперсність карбідів. Таким чином структура покриттів *Fe–NbC* не є оптимальною для забезпечення високої абразивної зносостійкості через високу дисперсність *NbC*, однак із іншого боку отриманий фазовий склад та мікроструктура є сприятливими для забезпечення ударної зносотривкості.

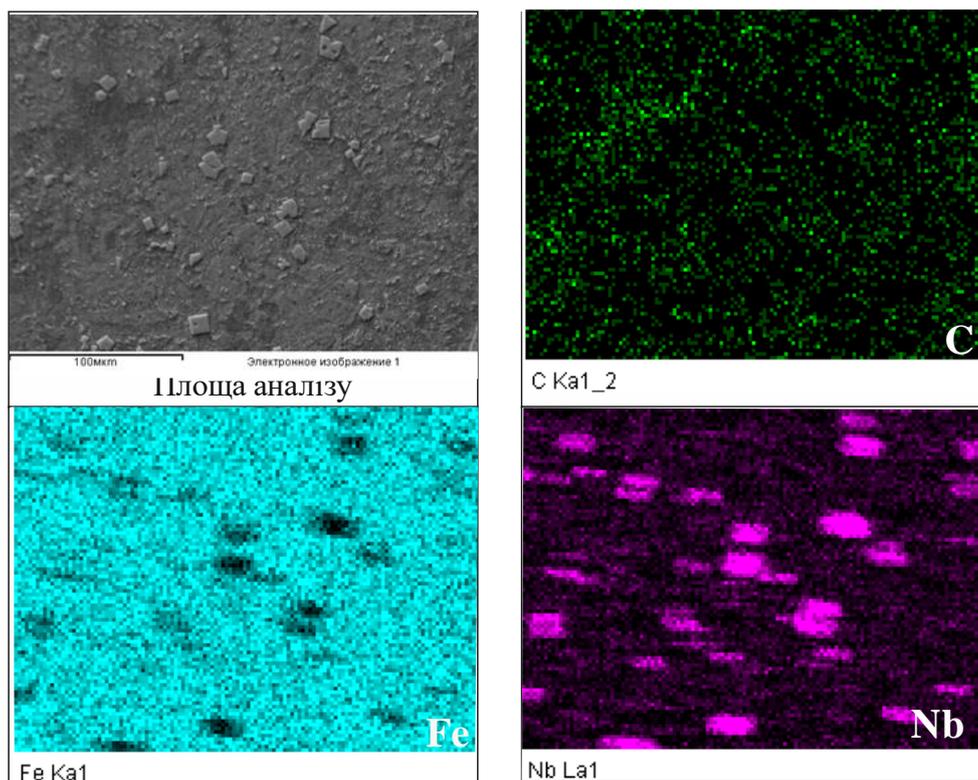
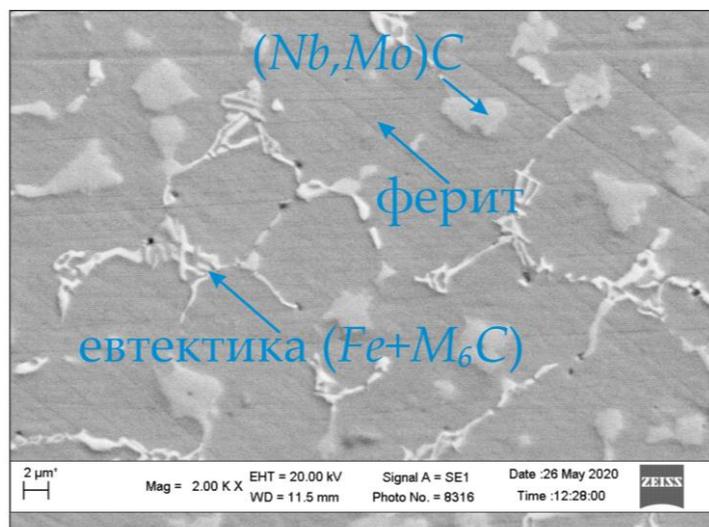


Рисунок 5.28 – Результати EDS аналізу покриття системи  $Fe-NbC$

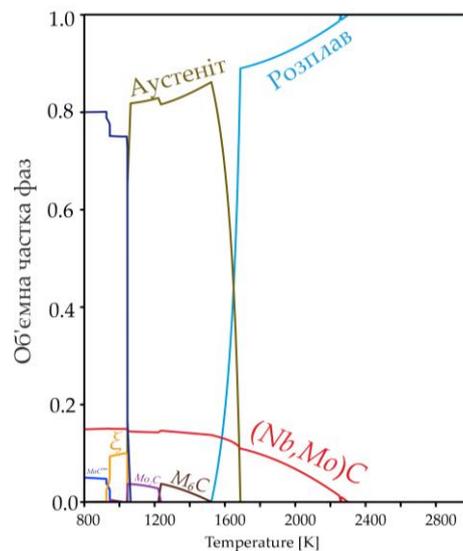
### 5.2.3 Формування фазового складу та структури покриття системи $Fe-(Nb,Mo)C$

При додаванні у шихту порошкових електродів одночасно карбідів  $NbC$  та  $Mo_2C$  із розрахунку на еквімолярну кількість металевих компонентів карбідів спостерігаються суттєві зміни у структурі покриття (рис. 5.29, *a*): карбідні включення виділяються як у вигляді відокремлених фаз розмірами  $\sim 5$  мкм так і у складі структурної складової, яка за морфологією є близькою до “скелетоподібної” евтектики, характерної для швидкорізальних сталей у литому сталі та карбідосталей, отриманих спіканням за участю рідкої фази. Такі структурні особливості знаходяться у відповідності із результатами термодинамічного аналізу (рис. 5.29, *б*), відповідно до якого основною армівною фазою є складний карбід  $(Nb,Mo)C$ , в основному збагачений  $Nb$  та вмістом  $Mo$  до 20 ат. % (рис. 5.29, *з*). Решта  $Mo$  йде на формування карбідних фаз різного типу  $\xi$ ,  $M_6C$ ,  $MoC$  та  $Mo_2C$ . Характерною особливістю виділення евтектичних та первинних карбідів є їх орієнтація по нормалі до видимої лінії сплавлення в

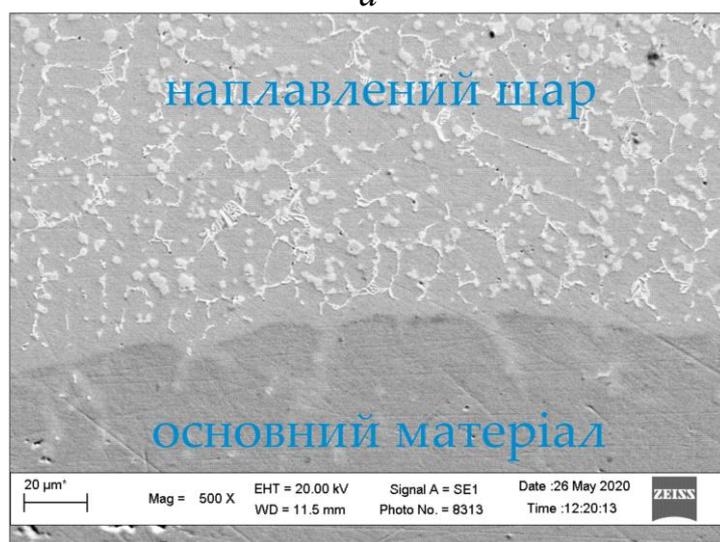
областях, що відповідають границям дендритних зерен (рис. 5.29, б). Зона сплавлення покриття з основою є практично бездефектною та характеризується достатньо різким переходом від покриття до основи.



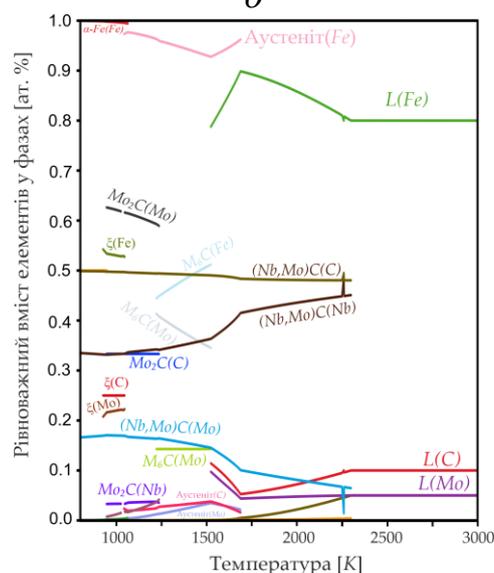
а



б



в



г

Рисунок 5.29 – Аналіз формування структури покриття системи  $Fe-(Nb,Mo)C$ : а – мікроструктура покриття, б – розрахований рівноважний фазовий склад, в – зона сплавлення, г – рівноважний елементний склад фаз

Результати  $XRD$  аналізу (рис. 5.30) отриманого покриття свідчать про те, що у його структурі співіснують три основні фази: ГЦК карбідна фаза із параметром  $\sim 4.4 \text{ \AA}$  (близьким до параметру ґратки  $NbC$ ), фериту із параметром

гратки 2.909 Å, який відповідає твердому розчину 12.5 % *Mo* в  $\alpha$ -*Fe* [279] і карбідної фази  $M_6C$  із формульним складом близьким до  $Fe_3Mo_3C$  та кубічною граткою (просторова група  $Fd\bar{3}m$ ). Таким чином, співставлення даних термодинамічного аналізу фазового складу вказує на те, що серед карбідних фаз *Mo* фази  $\xi$ -карбід,  $M_6C$ ,  $MoC$  та  $Mo_2C$  є метастабільними.

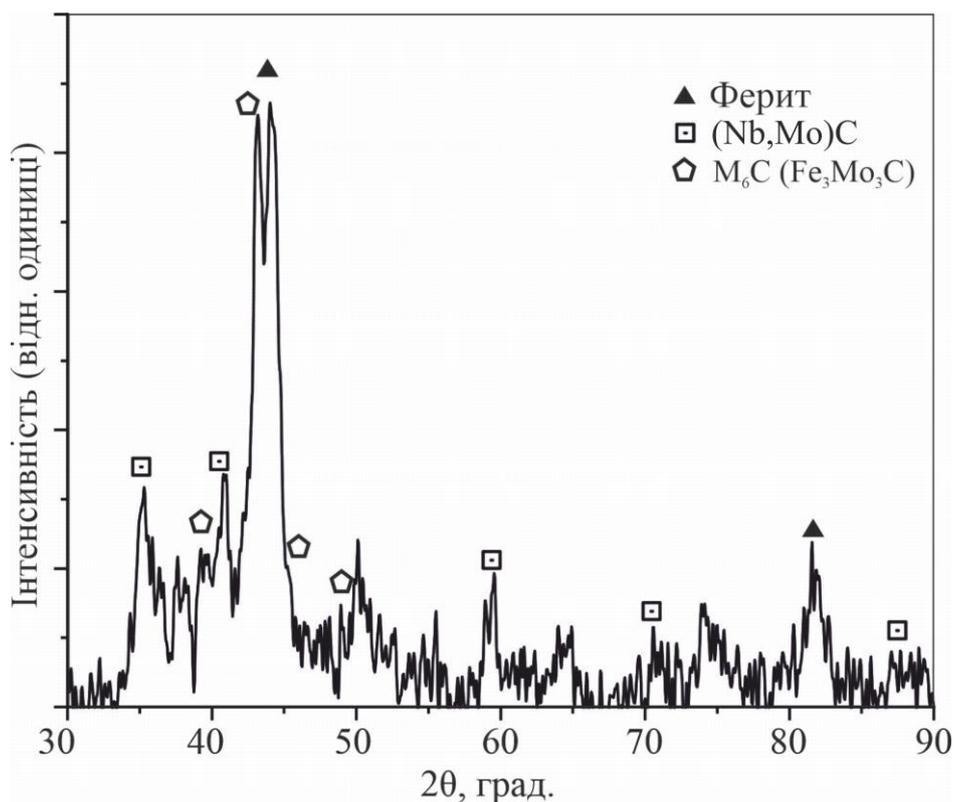


Рисунок 5.30 – Результати *XRD* аналізу покриття системи легування *Fe*-(*Nb,Mo*)*C*

Дані отримані за результатом аналізу “карт” розподілу елементів у площині шліфа (рис. 5.31) знаходяться у відповідності із результатами *XRD* (рис. 5.30) та термодинамічного аналізу (рис. 5.29, б, г), оскільки евтектичні карбідні фази містять одночасно високі концентрації *Mo* та *Fe* поряд із порівняно низькою концентрацією *Nb*, тоді як огранені карбіди містять високі концентрації *Nb* та *Mo* поряд із порівняно низьким вмістом *Fe*. Таким чином, у процесі формування структури певна частка *Mo* розчиняється у первинних карбідних фазах на основі *NbC* із ГЦК структурою, тоді як інша є складовою для формування евтектичних

карбідів формульного складу близького до  $Fe_3Mo_3C$ . Із позиції забезпечення абразивної зносотривкості така структура є сприятливою, оскільки дозволяє забезпечити вклад  $Fe$  із сталеві оболонки електроду у процесі формування твердих карбідних фаз.

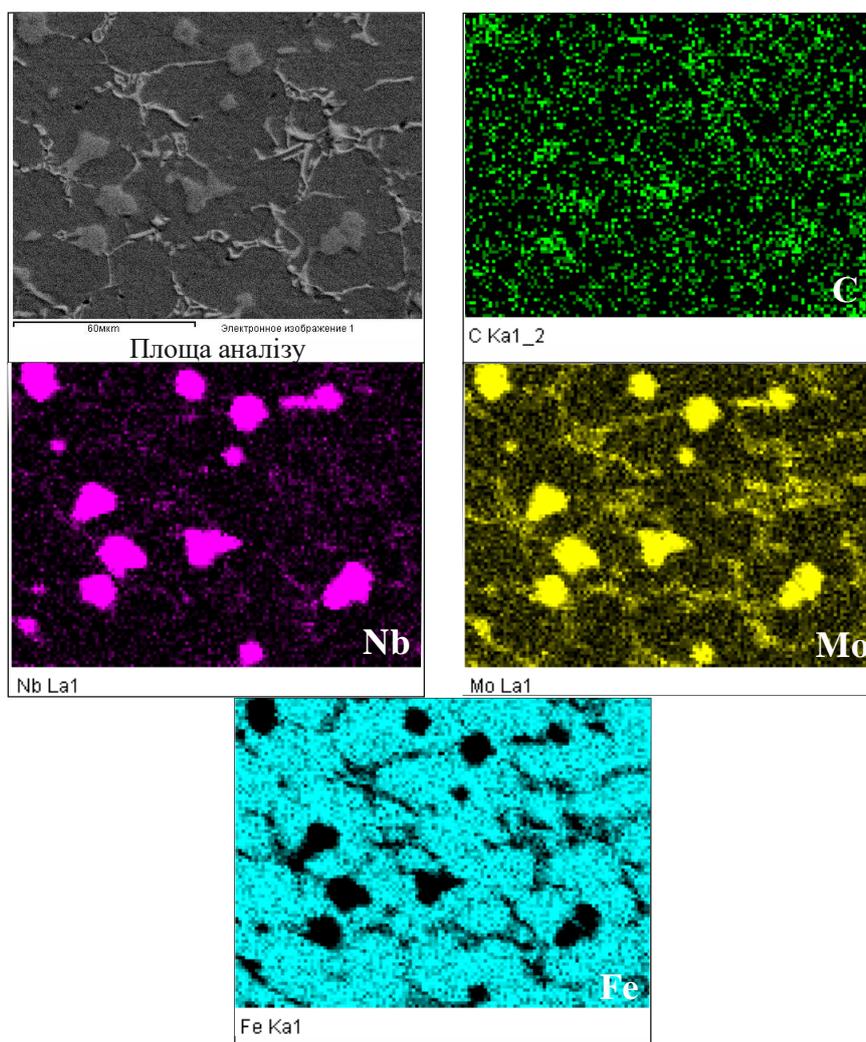
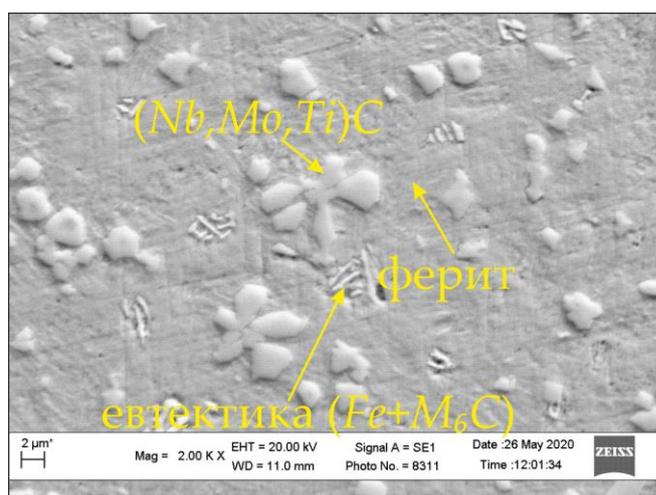


Рисунок 5.31 – Результати *EDS* аналізу покриття системи  $Fe-(Nb,Mo)C$

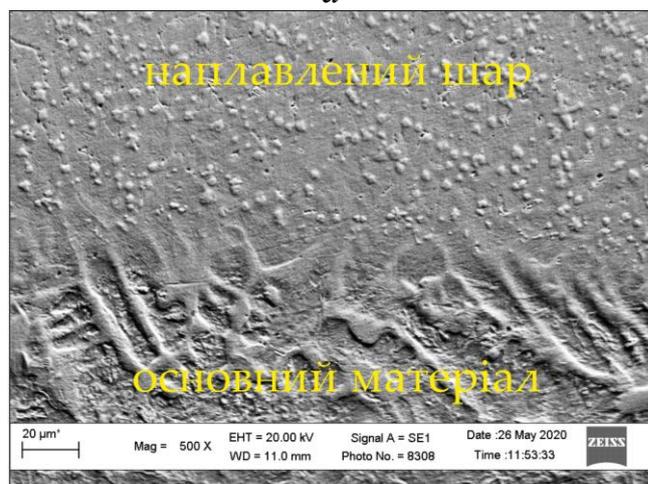
#### 5.2.4 Формування фазового складу та структури покриттів системи $Fe-(Nb,Ti,Mo)C$

Для покриття, нанесеного електродними матеріалами, які містили еквімолярні кількості карбідів  $NbC$ ,  $TiC$  та  $Mo_2C$  у структурі формуються карбідні фази, що характеризуються розгалуженою ограненою дендритною формою та розмірами від 2 до 10 мкм (рис. 5.32, *a*). Крім цього, у структурі

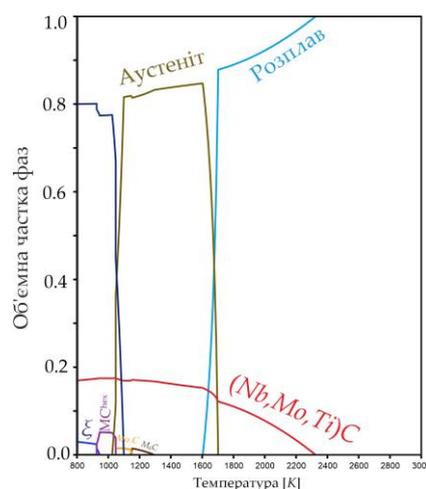
містяться дисперсні включення евтектики із склетоподібною структурою, при цьому матричною фазою сплаву є ферит. Розрахована температурна залежність кількості фаз (рис. 5.32, б) показує, що основною армівною фазою є карбідна фаза  $(Nb,Ti,Mo)C$  та незначна кількість карбідних фаз на основі карбідів  $Mo$  різного формульного складу.



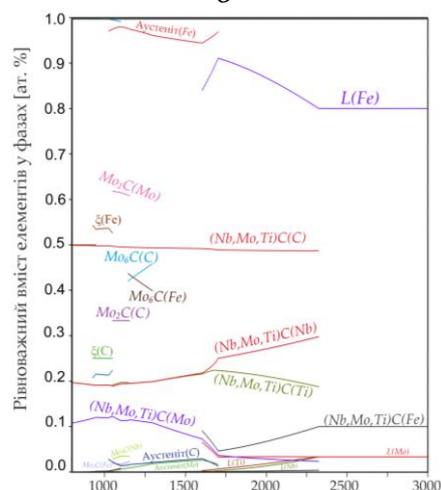
а



в



б



г

Рисунок 5.32 – Аналіз формування структури покриття системи  $Fe-(Nb,Mo,Ti)C$  : а – мікроструктура покриття, б – розрахований рівноважний фазовий склад, в – зона сплавлення, г – рівноважний елементний склад фаз

За результатами аналізу мікроструктури перехідної зони між покриттям та основою (рис. 5.32, в) видно, що вона характеризується відсутністю дефектів у вигляді пор та тріщин, плавним переходом від основи до покриття та

відсутністю структур гартування. Розрахований елементний склад фаз (рис. 5.32, з) показує, що в основній карбідній  $(Nb,Ti,Mo)C$  за температур нижче  $\sim 1750$  К вміст  $Nb$  та  $Ti$  є практично ідентичними та становить  $\sim 20$  ат. %, тоді як вміст  $Mo$  є суттєво нижчим ( $\sim 10$  %) оскільки він бере участь у формуванні карбідних фаз таких як  $\xi$ -карбід,  $M_6C$ ,  $MoC$  та  $Mo_2C$ .

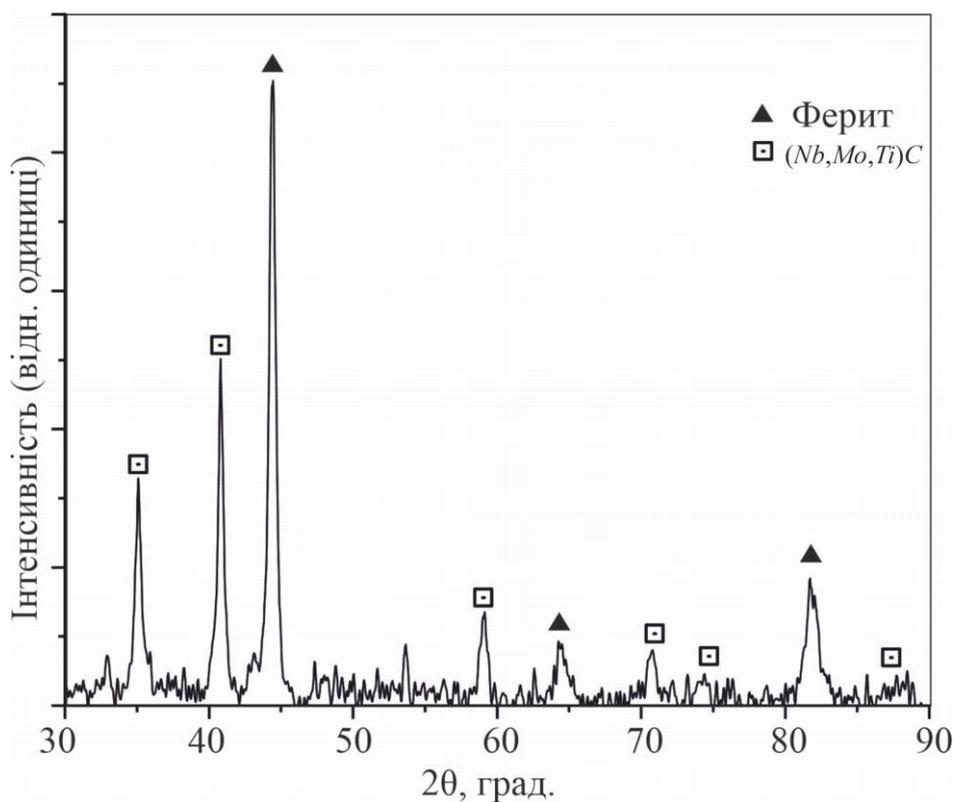


Рисунок 5.33 – Результати XRD аналізу покриття системи легування  $Fe-(Nb,Mo,Ti)C$

За результатами аналізу дифрактограми (рис. 5.33), знятої отриманого покриття системи  $Fe-(Nb,Mo,Ti)C$  було встановлено, що основними фазами є карбідна фаза із структурою  $NaCl$  (ГЦК, просторова група  $Fm-3m$ ), із параметром ґратки рівним  $4.425 \pm 8.5 \cdot 10^{-4}$  Å та ферит (ОЦК, просторова група  $Im-3m$ ) із параметром ґратки  $2.884 \pm 4.5 \cdot 10^{-4}$  Å. Отримані значення параметрів ґраток карбідної та феритної фаз є значно вищими ніж це має місце для покриття системи  $Fe-NbC$ . Це, поряд із відсутністю суттєвих піків інших карбідних фаз, свідчить про формування твердого розчину на основі ГЦК кристалічної

структури із практично еквімолярною кількістю  $Nb$ ,  $Ti$  – металевих компонентів карбідної фази. При цьому, спостерігається більш інтенсивне розчинення карбідоутворюючих елементів у фериті. Результати  $EDS$  аналізу (рис. 5.34) отриманого покриття показують, що в областях які відповідають карбідним фазам є одночасно висока концентрація  $Nb$ ,  $Ti$  та  $Mo$ , що знаходиться у відповідності із результатами термодинамічного аналізу (рис. 5.32, б та г).

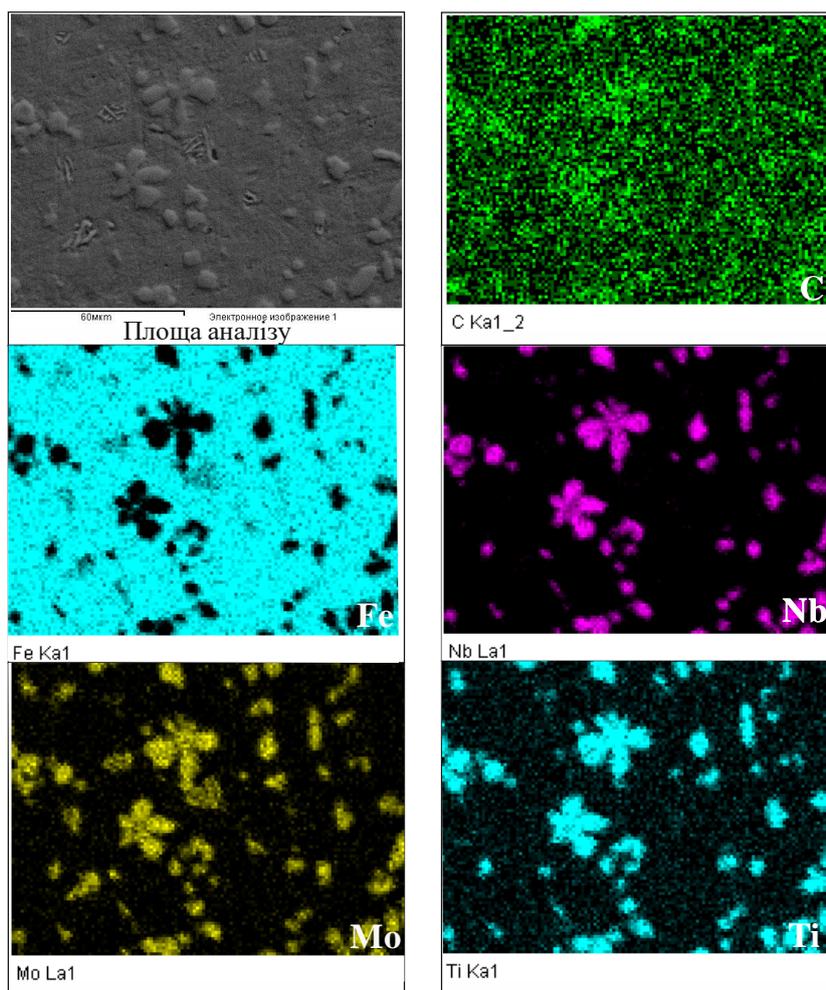
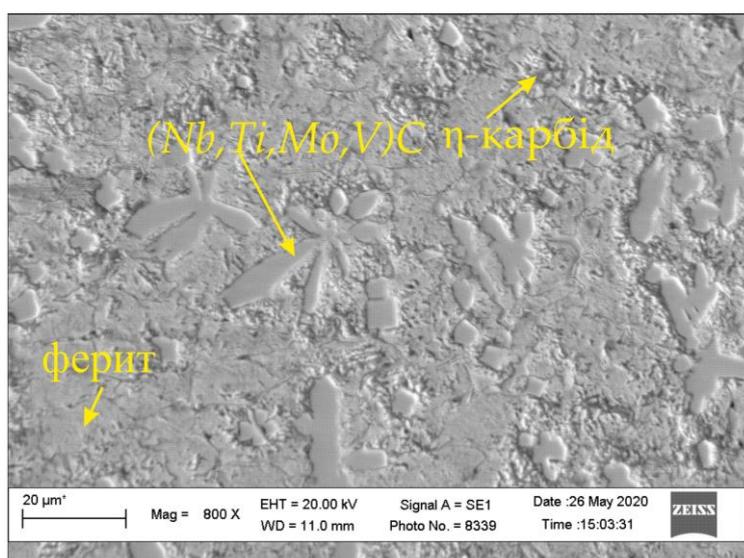


Рисунок 5.34 – Результати  $EDS$  аналізу покриття системи  $Fe-(Nb,Ti,Mo)C$

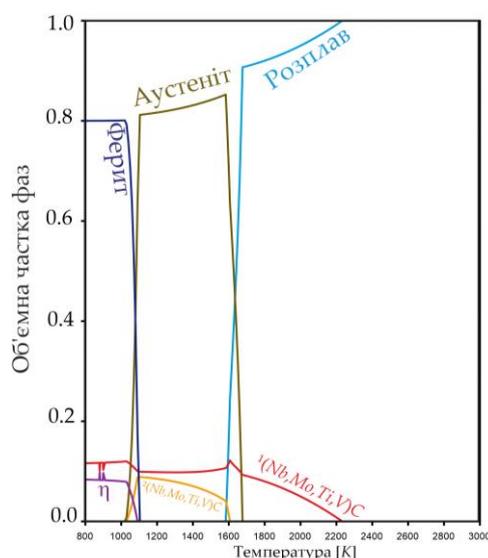
### 5.2.5 Формування фазового складу та структури покриттів системи $Fe-(Nb,Ti,Mo,V)C$

Аналіз мікроструктури покриття (рис. 5.35, а) отриманого шляхом наплавлення сплавами, які містили одночасно усі чотири карбіди в еквімолярних кількостях показує, наявність достатньо масивних огранених карбідних фаз (розмірами до 20 мкм) із розгалуженою дендритною структурою та водночас

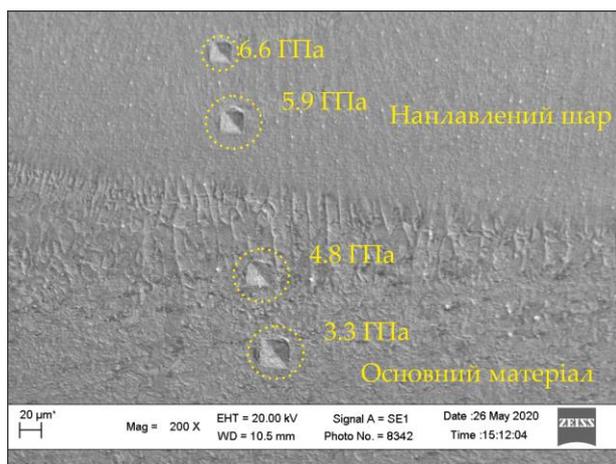
більш дисперсних фаз кубоїдної форми. Крім того, у міжзернових прошарках феритної матриці спостерігається наявність високодисперсної структурної складової із пластинчастою морфологією. Співставлення даних мікроструктурного аналізу та результатів термодинамічного аналізу (рис. 5.35, б) показують, що причинами формування такої структури може бути декомпозиція твердого розчину  $(Nb, Ti, Mo, V)C$  на дві карбідні фази із ГЦК структурою  ${}^1(Nb, Ti, Mo, V)C$  та  ${}^2(Nb, Ti, Mo, V)C$ . Як показують результати моделювання рівноважного вмісту компонентів у фазах (рис. 5.35, з) для фази  ${}^1(Nb, Ti, Mo, V)C$  домінуючим є вклад  $Ti$  та  $Nb$  тоді як для фази  ${}^2(Nb, Ti, Mo, V)C$  основним металевим компонентом є  $V$ . Розчин  ${}^2(Nb, Ti, Mo, V)C$  за рівноважних умов є нестабільним та розпадається із утворенням  $\eta$  – карбиду у якому є одночасно є високі концентрації  $V$  та  $Mo$ . Аналіз зони сплавлення вздовж границі основа – наплавлений шар (рис. 5.35, в) показує відсутність видимих дефектів у вигляді тріщин, пор, відшарувань та ін. При цьому такий перехід супроводжується зміною мікротвердості від 3.3 до 6.6 ГПа, що значно перевищує мікротвердість поверхневого шару покриття сплаву системи  $Fe-NbC$ , та є свідченням ефективності використання твердих розчинів на основі карбідів замість чистих монокарбідів.



а

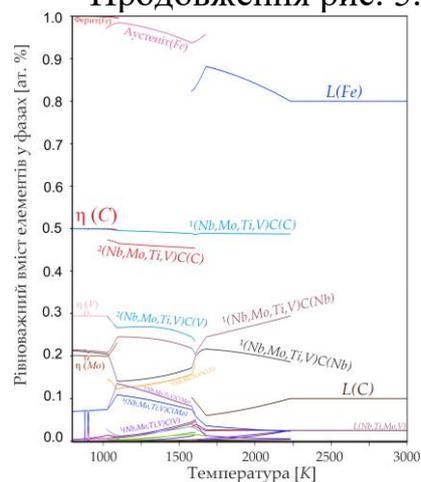


б



б

Продовження рис. 5.35



г

Рисунок 5.35 – Аналіз формування структури покриття системи  $Fe-(Nb,Mo,Ti,V)C$ : а – мікроструктура покриття, б – розрахований рівноважний фазовий склад, в – зона сплавлення, г – рівноважний елементний склад фаз

За результатами  $XRD$  аналізу покриття  $Fe-(Nb,Mo,Ti,V)C$  (рис. 5.36) було виявлено ГЦК карбідну фазу із параметром  $4.410 \text{ \AA} (\pm 0.0031)$ , що відповідає розрахованому параметру для складного карбиду (табл. 3.2). Також у структурі даного покриття виявлено ферит із значно збільшеним параметром ґратки  $2.890 (\pm 0.0012)$ , що свідчить про інтенсивне розчинення карбидоутворюючих елементів в  $\alpha-Fe$ .

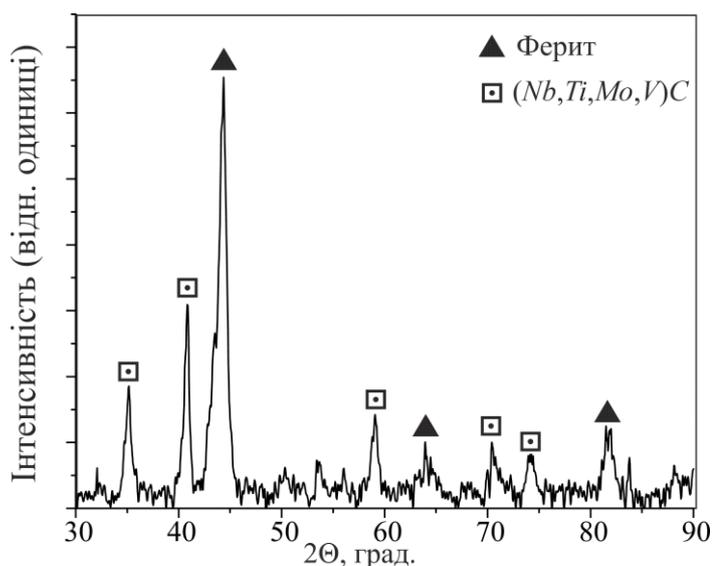


Рисунок 5.36 – Результати  $XRD$  аналізу покриття системи легування  $Fe-(Nb,Mo,Ti,V)C$

Результати аналізу *EDS* карти для покриття показують, що в областях які відповідають карбідним ограненим фазам основними компонентами є *Nb*, *Ti* та *Mo*, аналогічно до карбідних фаз виявлених для системи *Fe-(Nb,Ti,Mo)C* (рис. 5.37), тоді як основними зонами локалізації *V* є міжзернові прошарки, які за результатами проведеного вище аналізу було ідентифіковано як  $\eta$ -карбід.

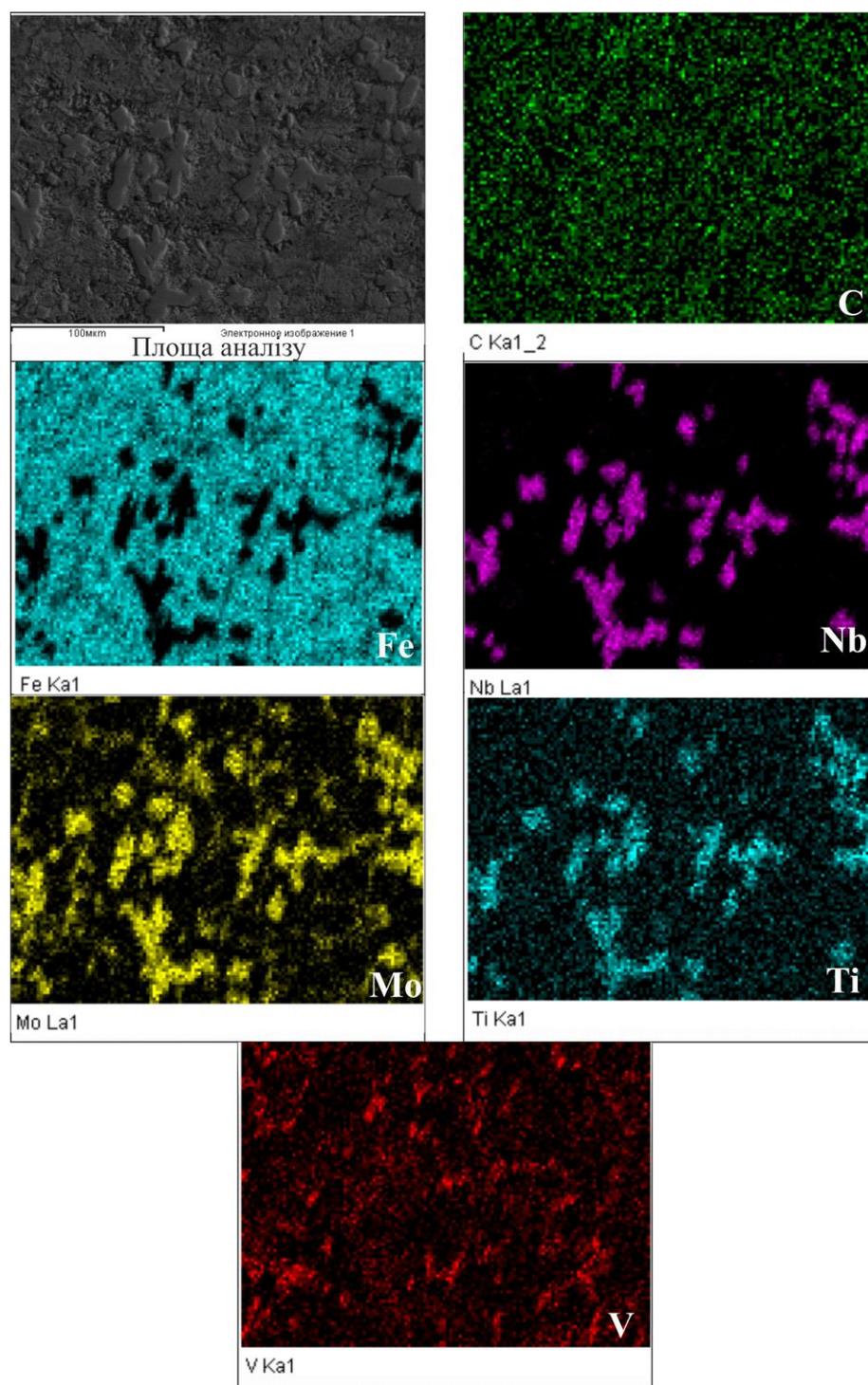


Рисунок 5.37 – Результати *EDS* аналізу покриття системи *Fe-(Nb,Ti,Mo,V)C*

5.2.6 Обґрунтування вибору оптимального вмісту електродних матеріалів системи «високомарганцева сталь – тугоплавкий карбід» та формування їх структури і фазового складу.

Таким чином, співставлення результатів моделювання властивостей карбідних фаз (наведених у розділі 3.2) стабільності окремих карбідів при взаємодії із високомарганцевою сталлю та стабільності твердих розчинів на основі карбідних фаз у сплавах на основі заліза як основний армівний компонент для протидії абразивному зношуванню найбільш раціонально використовувати твердий розчин на основі ГЦК карбідної фази із формульним складом близьким до  $Nb_{0.33}Ti_{0.33}Mo_{0.33}C$ . Разом із цим вміст  $V$  раціонально зменшити до концентрації  $\sim 2$  мас. %, що відповідно забезпечують покращення зносотривкості за рахунок ультрадисперсних (10–20 нм) карбідних фаз як описано у роботі [280]. Також для забезпечення гальмування формування цементитної фази як описано у розділі 4.2, ефективним компонентом є  $Si$  у кількості 4 мас. %. Із урахуванням обмежень, викликаних конструкцією порошкових електродних матеріалів (вміст порошків карбідних фаз) оптимальний елементний склад сплаву для наплавлення системи «високомарганцева сталь – багатокомпонентний карбід» буде відповідати наведеному у таблиці 5.1 та маркуванню 360Г15М6Б6Т3С3Ф. За результатами вимірювання макротвердості із використанням методів динамічної твердометрії та індентування твердість поверхневого шару наплавленого даним сплавом становить  $\sim 47$  HRC після наплавлення та  $\sim 57$  HRC після деформаційного зміцнення.

Таблиця 5.1 – Оптимізований склад сплаву для наплавлення системи «високомарганцева сталь – багатокомпонентний карбід»

Вміст компонентів у сплаві для наплавлення 360Г15М6Б6Т3С3Ф, мас. %							
<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Mo</i>	<i>Nb</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>C</i>	<i>Si</i>
61	15.5	6.4	6.2	3.2	0.8	3.6	3.3

Результати аналізу псевдобінарного січення для сплаву 360Г15М6БТЗСЗФ, у якому компонентами прийнято леговану високомарганцеву сталь та карбідну фазу  $(Nb_{0.3}Ti_{0.3}Mo_{0.3})C$  (рис. 5.38, а) показують, що у даній системі практично в усьому концентраційному діапазоні існує широка двофазова область  $L+(Nb,Ti,Mo)C$  ( ${}^1MC$ ), що свідчить про первинну кристалізацію карбідної фази із розплаву. До даної області прилягають області, у яких первинні карбіди поряд із розплавом співіснують із аустенітом та фазою на основі  $Mo_2C$  (за вмісту  $(Nb_{0.3}Ti_{0.3}Mo_{0.3})C$  понад 50 об. %).

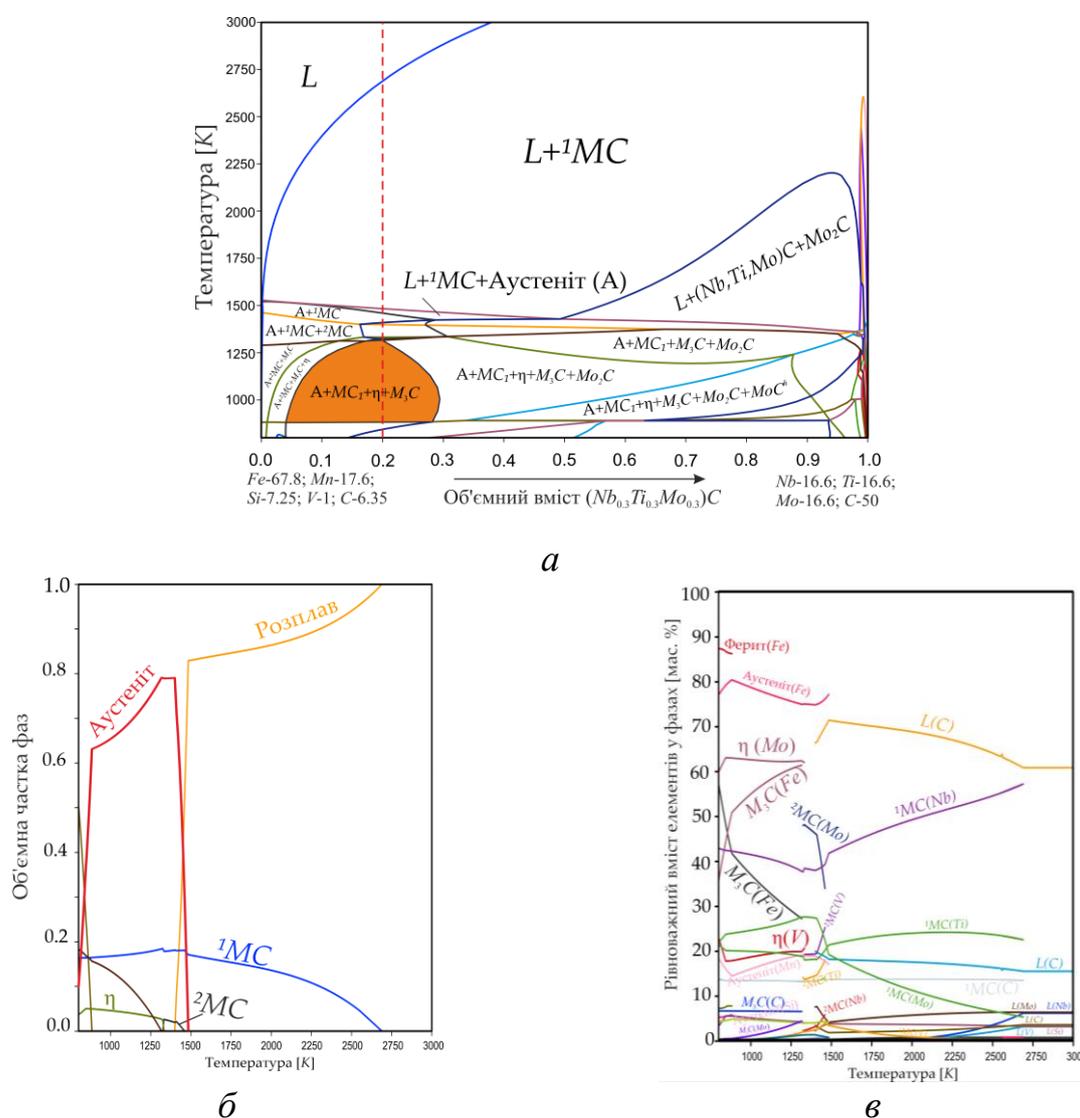


Рисунок 5.38 – Результати термодинамічного аналізу системи «високомарганцева сталь – складний тугоплавкий карбід  $Nb_{0.33}Ti_{0.33}Mo_{0.33}C$ »: а – псевдобінарне січення системи, б – розрахований рівноважний фазовий склад, в – рівноважний елементний склад фаз

Сплави із вмістом, що відповідають умовам наплавлення (20 об. % карбідної фази) містять як двофазову область  $A+{}^1MC$  так і області, де аустеніт співіснує із ГЦК карбідною фазою іншого складу ( ${}^2MC$ ), а також із  $\eta$  – карбідом та карбідною фазою цементитного типу  $M_3C$ . За температур нижче 1000 K за рівноважних умов починається перетворення аустеніту на ферито-цементитну суміш.

Аналіз температурної залежності рівноважного фазового складу для сплаву із вмістом 20 об. % карбідної фази (рис. 5.38, б) та відповідного рівноважного складу фаз (рис. 5.38, в) показує, що первинні карбіди  ${}^1MC$ , які починають формуватися  $\sim 2700$  K, які характеризуються високим вмістом  $Nb$  та  $Ti$  поряд із пониженим вмістом  $Mo$ . По мірі зниження температури до  $\sim 1500$  K спостерігається плавне зниження вмісту  $Nb$  у фазі  ${}^1MC$ , яке супроводжується підвищенням вмісту  $Mo$ , при цьому вміст  $Ti$  залишається практично незмінним. За температур безпосередньо нижче  $\sim 1500$  K спостерігається стрибкоподібний перерозподіл усіх металевих компонентів у фазі  ${}^1MC$ . Це зумовлено стабілізацією іншої карбідної фази ( ${}^2MC$ ) із ГЦК структурою, основними металевими компонентами якої є  $V$  та  $Mo$ . Дана фаза існує у достатньо вузькому температурному діапазоні і, при подальшому зниженні температури, відбувається її розпад на гексагональний  $\eta$  – карбід також збагачений  $V$  та  $Mo$ . За 800 K розрахований рівноважний вміст  $\eta$  – карбіду становить  $\sim 3$  об. % тоді як вміст первинного карбіду  ${}^1MC$ , який за складом є близьким до  $(Nb_{0.3}Ti_{0.3}Mo_{0.3})C$  становить  $\sim 17$  об. %. Кристалізація аустеніту у даній системі відбувається у вузькому температурному діапазоні нижче 1500 K та завершується збільшенням його вмісту у системі до 78 об. %. У процесі подальшого охолодження за рівноважних умов має місце зменшення вмісту аустеніту у системі за рахунок утворення карбіду цементитного типу  $M_3C$  ( $(Fe,Mn)_3C$ ). Важливо зазначити, що в усьому температурному діапазоні існування нижче лінії солідус, концентрація ключових елементів, які забезпечують деформаційне зміцнення знаходяться в концентраційних межах, які дозволяють забезпечити процес деформаційного

зміцнення (рис. 1.2), зокрема  $Mn$  – 15-18 мас. % та  $C \sim 1$  мас. %. Сумарний вміст карбідоутворюючих елементів  $V$ ,  $Mo$ ,  $Ti$  та  $Nb$  не перевищує  $\sim 1$  мас. %.

Аналіз мікроструктури поверхневого шару, наплавленого сплавом 360Г15М6Б6Т3С3Ф (рис. 5.39, *a*) показує, що первинні карбіди ( $Nb_{0.3}Ti_{0.3}Mo_{0.3}C$ ) формуються у вигляді рівновісних огранених фаз кубоїдної форми розмірами до 10 мкм, які достатньо рівномірно розподілені в аустенітній матриці. Об'ємний вміст карбідної фази становить  $\sim 20$  об. %. *EDS* аналіз вздовж лінії, яка проходить через зерно карбідної фази (рис. 5.39, *б*) показує наявність «кільцевої» структури – центральні зони містять підвищені концентрації  $Ti$ , тоді як периферійні ділянки збагачені  $Mo$  та  $Nb$ . Таким чином результати експериментального визначення перерозподілу елементів знаходяться у хорошій відповідності із даними розрахунку температурної залежності рівноважного вмісту компонентів у фазах. У загальному випадку наявність такої градієнтної структури є позитивною характеристикою для забезпечення підвищеної тріщиностійкості, оскільки дозволяє ефективно змінювати напрямок розвитку тріщин шляхом їх замикання в карбідних фазах, навколо їх центральних областей.

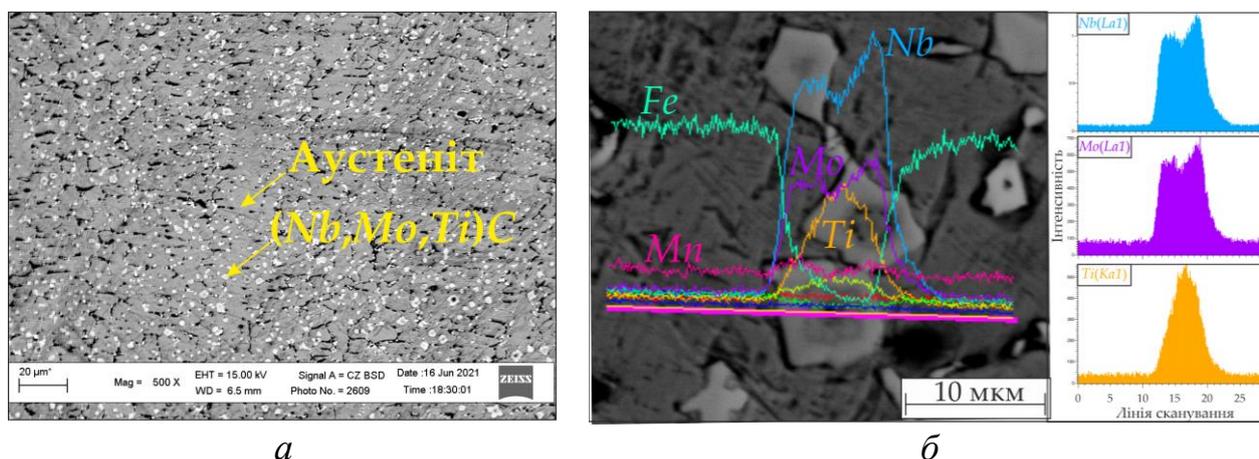


Рисунок 5.39 – Мікроструктура покриття наплавленого сплавом 360Г15М6Б6Т3С3Ф (*a*) та результати *EDS* аналізу карбідних фаз (*б*)

Дослідження зони сплавлення 360Г15М6Б6Т3С3Ф із основою (рис. 5.40) показує достатньо високу якість металургійного зв'язку, оскільки перехід є плавним, а видимих дефектів з'єднання не було виявлено. За результатами *EDS*

аналізу по лінії, що проходить перпендикулярно до видимої границі між основою та наплавленим шаром показує плавне збільшення концентрації  $Mn$  та окремі піки інтенсивностей одночасно  $Nb$ ,  $Ti$  та  $Mo$  у зонах наплавленого шару які відповідають карбідним фазам, що є свідченням формування розчину близького до складу  $(Nb_{0.3}Ti_{0.3}Mo_{0.3})C$ .

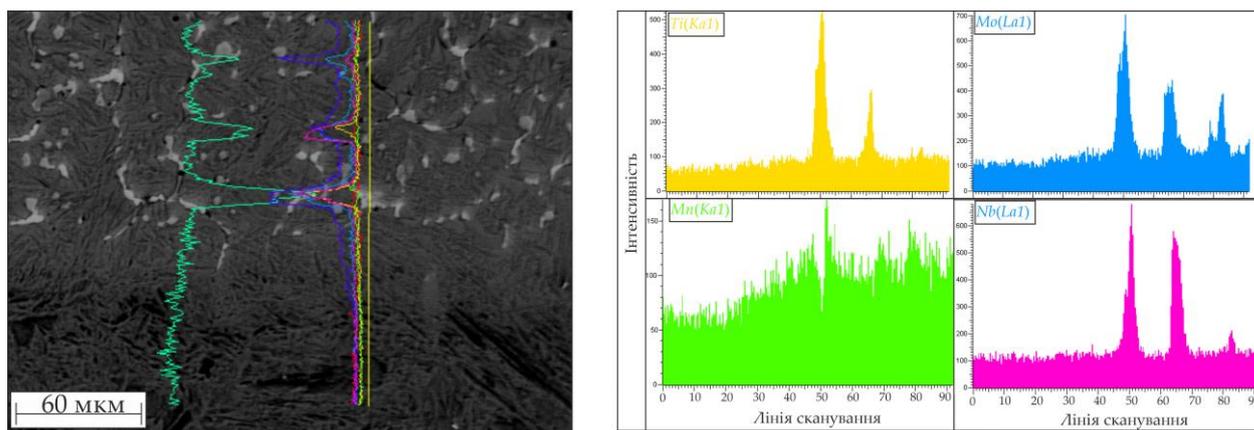


Рисунок 5.40 – Мікроструктура та результати  $EDS$  аналізу покриття, наплавленого сплавом 360Г15М6Б6Т3С3Ф

Результати аналізу  $XRD$  для покриття, наплавленого сплавом 360Г15М6Б6Т3С3Ф (рис. 5.41) показують наявність двох фаз : твердого розчину на основі карбиду із структурою  $NaCl$  із параметром ґратки  $4.376 (\pm 0.0029)$ , який є близьким до розрахованого *ab initio* параметра карбідної фази у системі  $(Nb,Mo,Ti)C$  (таблиця 3.2) та марганцевого аустеніту із параметром ґратки  $3.633 \text{ \AA} (\pm 0.0005)$ , який є близьким до аустеніту сталі Гадфільда [170]. Аналіз  $EDS$  «карт» розподілу елементів у наплавленому шарі (рис. 5.42) показує, що  $C$  та  $Nb$ ,  $Ti$  та  $Mo$  одночасно локалізовані у зонах, що відповідають карбідним фазам. При цьому,  $V$  міститься у карбідних фазах, міжзернових прошарках, а також в аустенітній фазі.  $Fe$  та  $Mn$  закономірно рівномірно розподілені в областях, які відповідають аустенітній матричній фазі. Розподіл  $Si$  є також достатньо рівномірним, проте деяка його частина локалізується у міжзернових границях.

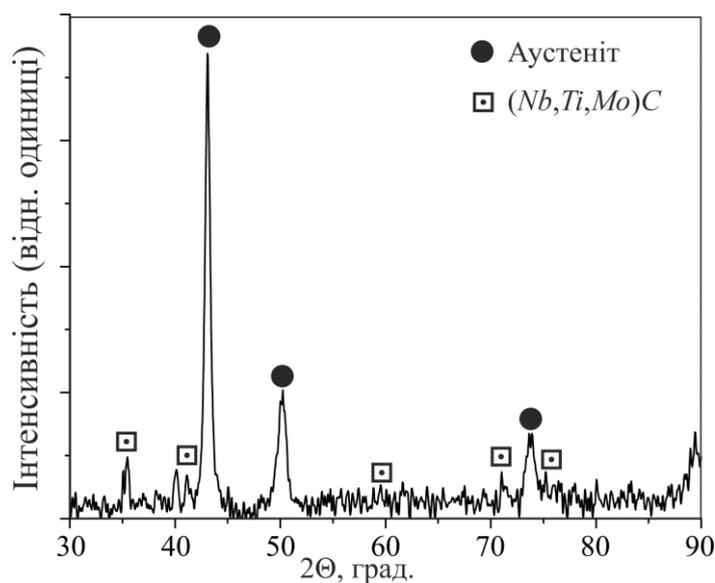


Рисунок 5.41 – Результати *XRD* аналізу покриття наплавленого сплавом 360Г15М6Б6Т3С3Ф

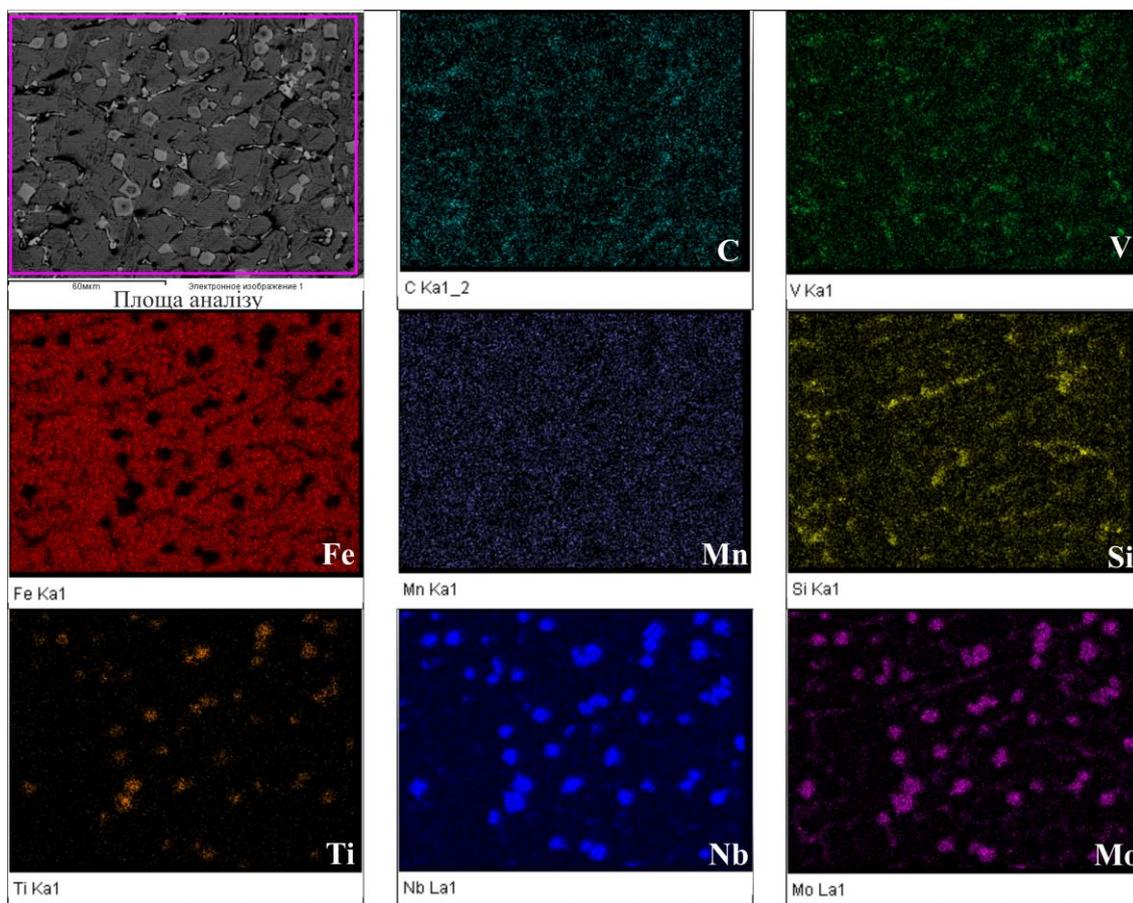


Рисунок 5.42 – Результати *EDS* аналізу покриття, наплавленого сплавом 360Г15М6Б6Т3С3Ф

Отже, за результатами співставлення теоретичного та експериментальних методів аналізу видно, що поверхневий шар, наплавлений сплавом

360Г15М6Б6Т3С3Ф характеризується виразною гетерофазовою структурою матрично-армованого типу, у якій роль матриці виконує здатний до наклепу за *TWIP* механізмом аустеніт, а роль армівної фази твердий розчин на основі карбідної фази із формульним складом близьким до  $(Nb_{0.3}Ti_{0.3}Mo_{0.3})C$ .

5.3 Формування структури наплавлених покриттів, наплавлених сплавами системи легування *Fe-Mn-Mo-B-C*

5.3.1 Аналіз фазового складу сплавів для наплавлення системи легування *Fe-Mo-B-C*

З метою вибору оптимального компонентного складу сплавів для наплавлення проводився послідовний аналіз політермічних січень багатоконпонентної системи за концентраційних діапазонів, що знаходяться у межах, із урахуванням технологічності отримання електродних матеріалів для наплавлення шляхом закатування порошкової шихти у стрічку із низьковуглецевої сталі. Як базовий модельний сплав для визначення впливу бору шляхом термодинамічного аналізу було вибрано сплав *Fe-21.1Mo*. Побудоване політермічне січення у діапазоні концентрацій бору до 20 ат. % (рис. 5.43) містить евтектику, багату залізом із температурою плавлення  $\sim 1680$  K, яка утворюється за реакцією  $L \rightarrow \text{ферит} + Mo_2FeB_2$ . Формування структури доевтектичних сплавів починається із кристалізації фериту, а заевтектичних – фази  $Mo_2FeB_2$ . У діапазоні концентрацій B до  $\sim 13.5$  ат. % в областях розташованих нижче двофазової області ферит+ $Fe(Mo,B)_2$  термодинамічно вигідним є формування інтерметалідних фаз різного типу таких як  $\mu$  – фаза ( $Fe_{\sim 7}Mo_{\sim 6}$ ),  $\lambda$ -фаза Лавеса ( $Fe_2Mo$ ) та R-фаза ( $Fe_{68}Mo_{32}$ ), які за різних температурних діапазонів утворюють області рівноваги одночасно із феритом та  $Mo_2FeB_2$ . Перехід між інтерметалідними фазами зі зниженням температури проходить за інваріантними перетвореннями у послідовності  $R \rightarrow \mu \rightarrow \lambda \rightarrow \mu$ .

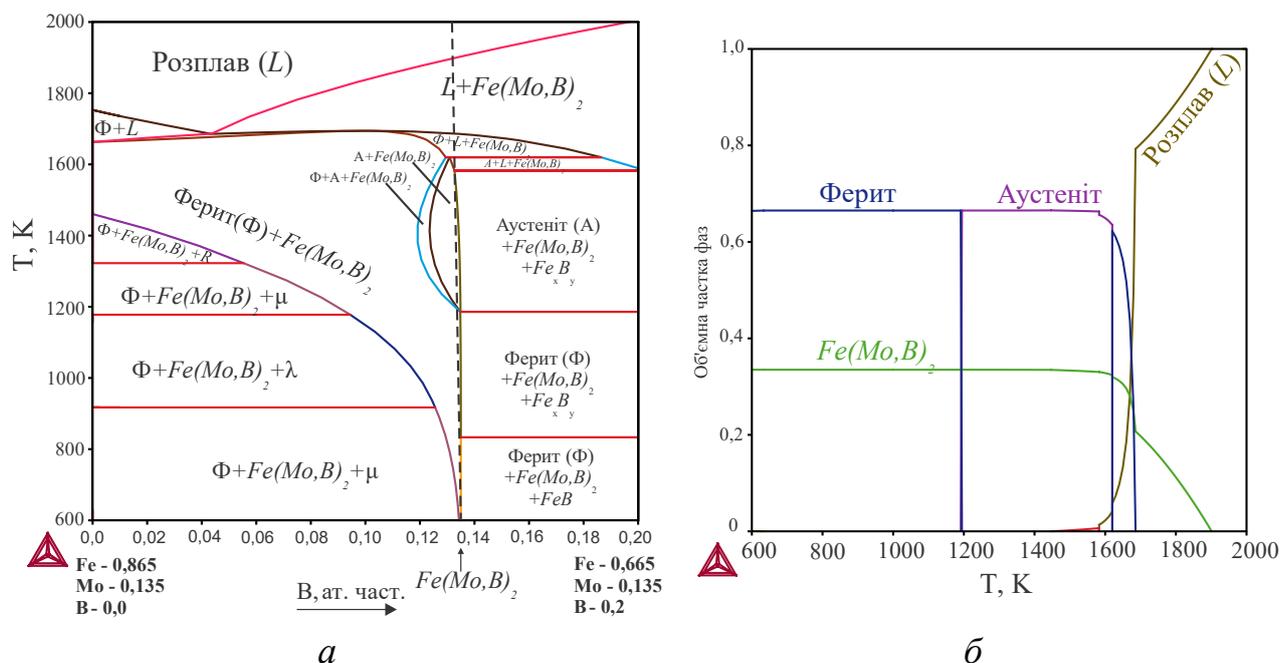


Рисунок 5.43 – Аналіз впливу концентрації  $B$  на фазовий склад сплавів  $Fe-21.1Mo$ :  $a$  –фрагмент політермічного січення системи  $Fe-Mo-B$  для сплавів із вмістом  $Mo$  13 % ат. (21,1 % мас.);  $b$  – температурна залежність фазового складу сплаву  $Fe-23.4Mo - 2.6B$

Висока концентрація  $Mo$ , розчиненого у фериті збільшує його стабільність, що проявляється у звуженні області існування аустенітної фази для даного концентраційного діапазону. За концентрацій  $B$  вище  $\sim 13.5$  ат. % вплив  $Mo$  як стабілізатора фериту нівелюється за рахунок його зв'язування у боридній фазі  $Mo_2FeB_2$ , що сприяє формуванню широкої області, яка містить аустенітну фазу. Таким чином, найбільш оптимальний склад сплаву, що припадає на лінію формування фази  $Mo_2FeB_2$  відповідає атомній частці  $B$  рівній  $\sim 0.134$  та наступній концентрації компонентів у системі мас. % :  $Fe - 73.92$ ;  $Mo - 23.45$ ;  $B - 2.62$ . Процес рівноважної первинної кристалізації даного сплаву починається за температури  $\sim 1900$  K із кристалізації  $Mo_2FeB_2$  та завершується евтектичною реакцією :  $L \rightarrow \delta\text{-ферит} + Mo_2FeB_2$ . Далі відбувається поліморфне перетворення  $\delta\text{-ферит} \rightarrow \text{аустеніт}$ , у результаті чого формується широка двофазова область (аустеніт+ $Mo_2FeB_2$ ). Завершальний етап фазових перетворень полягає у поліморфному перетворенні аустеніту, який знаходиться у складі евтектики на  $\alpha$ -ферит. Таким чином кінцева прогнозована структура сплаву представлена

двома структурними складовими : первинним  $Mo_2FeB_2$  та евтектикою ( $\alpha$ -ферит +  $Mo_2FeB_2$ ).

Враховуючи, що невід'ємним компонентом покриттів, наплавлених на сталеві поверхні буде виступати вуглець, для аналізу його впливу також було побудовано фрагмент відповідного політермічного січення системи  $Fe-Mo-B-C$  (рис. 5.44). Його аналіз показує, що наявність у системі  $Mo$  та  $B$  в еквімолярних кількостях ( $\sim 0.135$  ат. %) не впливає на принципову можливість проходження евтектичного та евтектоїдного перетворень за температур 1400 та 1000 K, відповідно, які характерні для стабільної діаграми стану  $Fe-C$ . Однак, при цьому спостерігається підвищення стабільності цементитної фази в області, що прилягає до лінії евтектичного перетворення, що зумовлено розчиненням у  $Fe_3C$  незначної кількості ( $\sim 1$  ат. %)  $Mo$  та  $B$ . Під одночасним впливом  $Mo$  та  $B$  значно підвищуються температури ліквідусу сплавів, що зумовлено наявністю у всьому розглянутому концентраційному діапазоні тугоплавкої фази  $Mo_2FeB_2$ , яка кристалізується із розплаву за температур 1900–1950 K. Дана фаза співіснує із фазами, які є рівноважними для діаграми стану  $Fe-C$  у відповідних концентраційно-температурних інтервалах. У системі також рівноважними фазами є карбіди  $MoC$  та  $\xi$  – фаза ( $Fe_{0.55}Mo_{0.2}C_{0.25}$ ), які присутні у незначних кількостях нижче температури евтектоїдного розпаду аустеніту, а також боридна фаза змінного складу на основі заліза, що є стабільною у вузькому температурному інтервалі та співіснує із аустенітом та фазою  $Mo_2FeB_2$ . Враховуючи, що оптимальний рівень деформаційного зміцнення марганцевих сталей за  $TWIP$  механізмом досягається для заевтектоїдних сталей (рис. 1.2, а) та водночас те, що евтектичні структури за участю цементиту є небажаними у наплавлених шарах, оптимальний концентраційний діапазон вмісту  $C$  для сплавів даної системи буде знаходитись у межах 2.0–4.4 % ат. Як було показано у роботах [90,180] одним із раціональних способів легування матеріалів для наплавлення одночасно бором та вуглецем є використання як компоненту шихти порошкових електродних матеріалів карбіду бору  $B_4C$ . Враховуючи, що співвідношення компонентів у даній сполуці становить 4:1, та необхідність

забезпечення співвідношення  $Mo:B$  близького до еквіатомного, то до концентрація вуглецю у сплавах даної системи повинна становити 3.35 ат. % Дана концентрація вуглецю входить до оптимального діапазону (рис. 5.44, *a*) та відповідає наступному мас. % :  $Fe - 72.55; Mo - 24; B - 2.7; C - 0.75$ . Процес формування структури даного сплаву (рис. 5.44, *б*) починається із кристалізації первинних кристалів фази  $Mo_2FeB_2$ , кількість якої у процесі охолодження досягає 25 об. % за температури  $\sim 1625$  К. Нижче даної температури відбувається евтектичний розпад розплаву за схемою :  $L \rightarrow$  аустеніт +  $Mo_2FeB_2$ . Завершальний етап формування даного сплаву полягає в евтектоїдному розпаді аустеніту, який входить до евтектики на суміш ферит+графіт (за наближення умов до нерівноважних ферит+цементит).

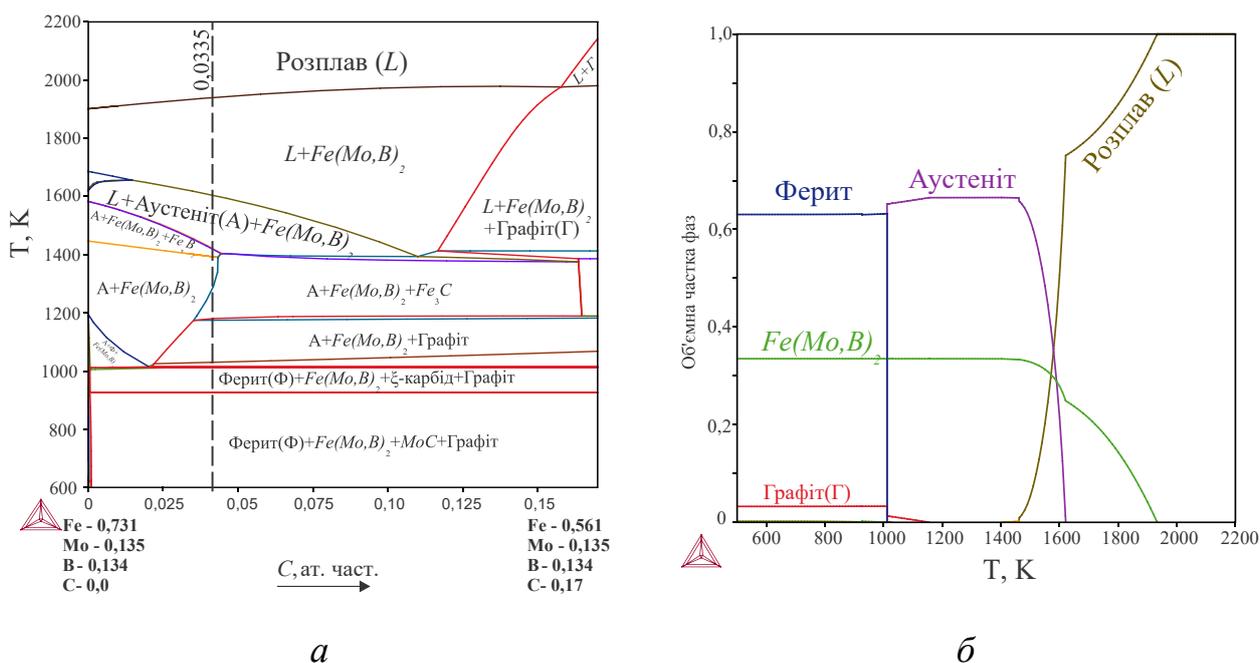


Рисунок 5.44 – Аналіз впливу концентрації  $C$  на фазовий склад сплавів  $Fe-13.5Mo-13.4B$ : *a* – фрагмент політермічного січення системи  $Fe-Mo-B-C$  для сплавів із вмістом  $Mo$  та  $B$  13.5 ат. % ; *б* – температурна залежність фазового складу сплаву  $Fe-24Mo-2.7B-0.75C$

Для експериментальної перевірки даних, отриманих за результатами термодинамічного моделювання сплавів системи легування  $Fe-Mo-B$  було

вибрано сплав складу  $Fe-24Mo-2.7B-0.75C$  (мас. %). Результати  $XRD$  аналізу даного сплаву (рис. 5.45) показують, що його фазовий склад представлено двома основними фазами феритом  $\sim 60$  мас. % та сполукою  $Mo_2FeB_2$  (решта). При цьому фаза  $Mo_2FeB_2$  виділяється як первинні бориди, у вигляді масивних огранених включень та у складі евтектики із феритом, що характеризується морфологією «китайського письма» (рис. 5.46). Ферит, окрім евтектики також знаходиться у вигляді відокремлених областей. Аналіз мікроструктури, проведений шляхом вимірювання площі, зайнятою кожною із фаз показує, що у даному сплаві вміст фази  $Mo_2FeB_2$  (сумарно первинної та тієї, що входить до складу евтектики) становить 34 %, а решту площі займає ферит. Враховуючи елементний склад фериту можна вважати, що даний фазовий склад буде стабільним нижче  $900\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1173\text{ K}$ ).

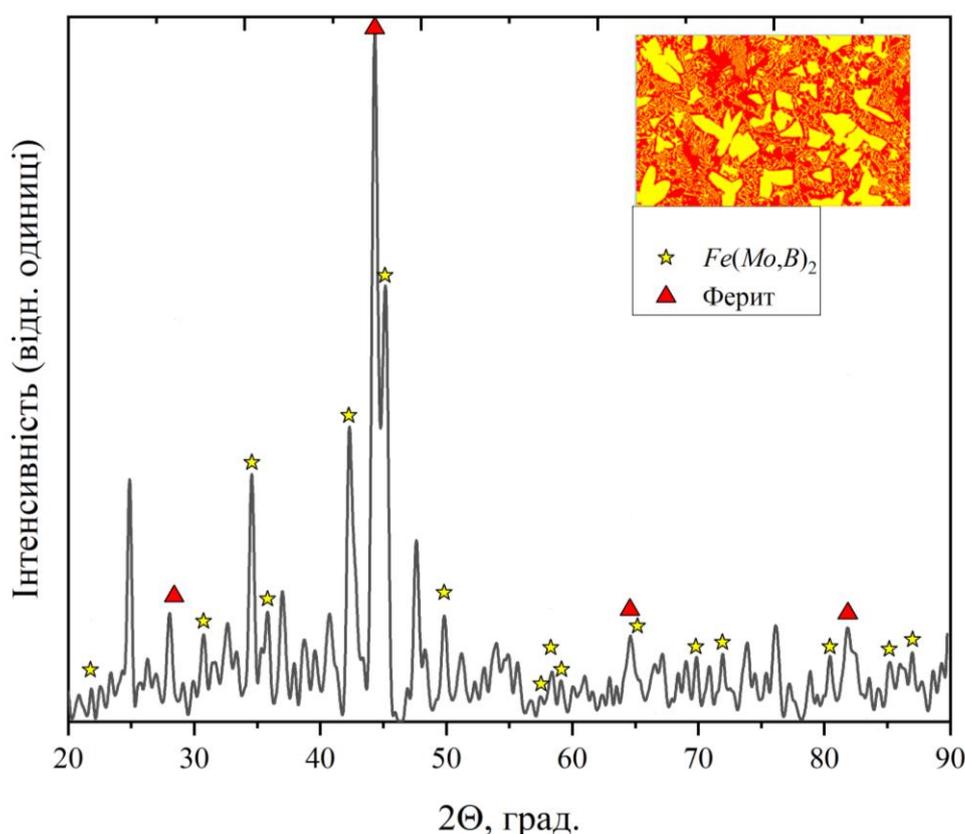


Рисунок 5.45 – Результати аналізу фазового складу сплаву для наплавлення  $Fe-24Mo-2.7B-0.75C$  (мас. %)

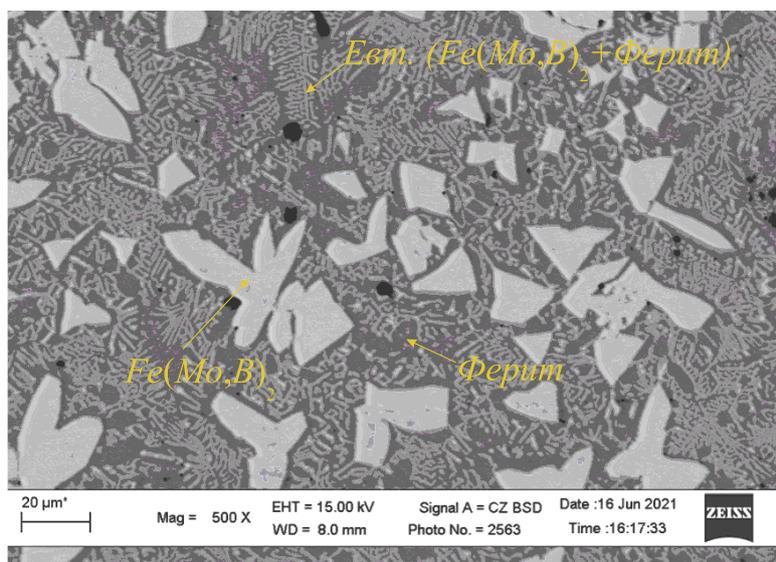


Рисунок 5.46 – Мікроструктура сплаву для наплавлення  $Fe-24Mo-2.7B-0.75C$  (мас. %)

Результати *EDS* аналізу (рис. 5.47) «карти» розподілу елементів для сплаву  $Fe-24Mo-2.7B-0.75C$  показують високу локалізацію *Mo* в областях, що відповідають боридній фазі, а також у ділянках, які відповідають евтектичним колоніям. Розподіл *Fe* характеризується рівномірністю в областях, що відповідають сталевій матриці сплаву. Мікроструктурний аналіз зони сплавлення (рис. 5.48) показує високу якість металургійного зв'язку між покриттям та основою, яка проявляється у відсутності структур гартування, тріщин, пор відшарувань та ін. За результатами *EDS* аналізу через лінію сканування, яка проходить перпендикулярно зоні сплавлення видно, що у наплавленому шарі структурних складові представлені евтектикою та первинними кристалами  $Mo_2FeB_2$ . При цьому перехід вмісту *Mo* та оточуючою матричною фазою на основі *Fe* є достатньо різким, що є свідченням слабо розвинутої дифузійної зони та відповідність складу  $Mo_2FeB_2$  стехіометричному співвідношенню. Таким чином на відміну від карбідних фаз типу *MC* розчинність між керамічною та сталеву складовою у даній системі проявляється значно слабше.

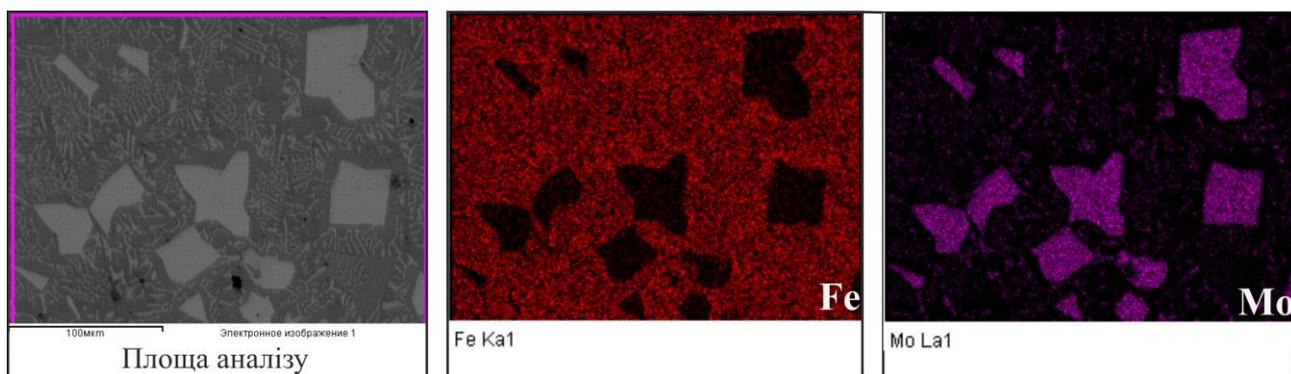


Рисунок 5.47 – EDS «карта» шару наплавленого сплаву  $Fe-24Mo-2.7B-0.75C$  (мас. %)

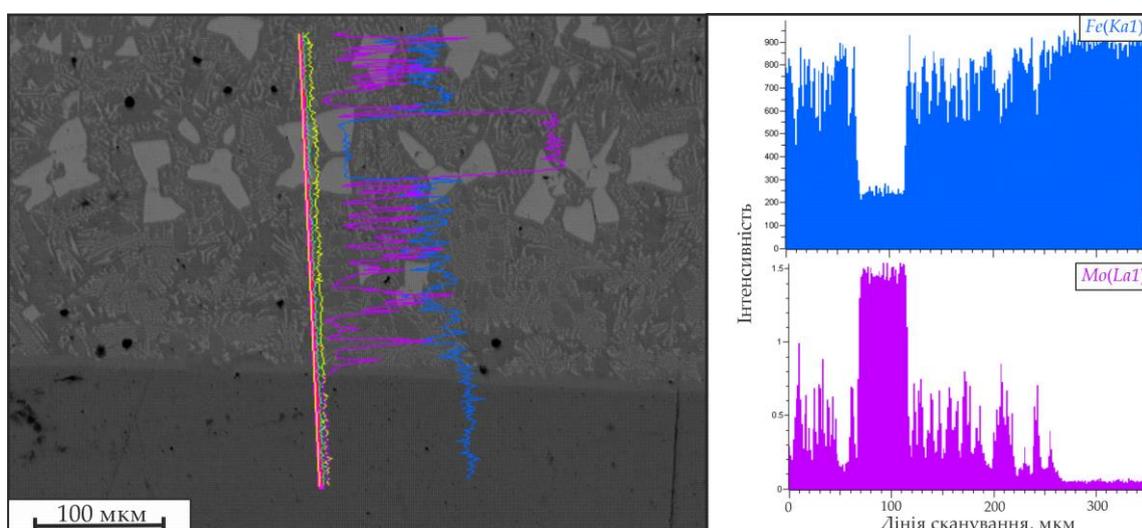


Рисунок 5.48 – Мікроструктура та результати EDS аналізу зони сплавлення покриття, наплавленого сплавом  $Fe-24Mo-2.7B-0.75C$  (мас. %)

### 5.3.2 Аналіз фазового складу сплавів для наплавлення системи легування $Fe-Mn-Mo-B-C$

Наступним етапом оптимізації складу сплавів для наплавлення системи легування  $Fe-Mn-Mo-B-C$  було встановлення впливу  $Mn$  на фазовий склад сплавів відповідно до політермічного січення (рис. 5.49), побудованого у концентраційно-температурному діапазоні, характерному для сплавів отриманих наплавленням. Як видно із рисунку збільшення вмісту  $Mn$  у сплавах  $Fe-13.5Mo-13.4B-3.35C$  за концентрацій до 1.2 ат. % призводить до незначного (на 40 K) підвищення температури плавлення, тоді як у діапазоні концентрацій

від 1.2 до 40 ат. % спостерігається практично лінійне зниження температури ліквідусу від  $\sim 1975$  до  $1675$  К. При цьому інтервал первинної кристалізації залишається практично незмінним ( $\sim 350$  К) та представлений двофазовою областю: розплав+ $Mo_2FeB_2$ , яка межує із трифазовою областю: розплав+ $Mo_2FeB_2$ +аустеніт, що відповідає формуванню евтектики у даній системі. Нижче лінії солідус, є три області, у яких аустеніт співіснує із боридними фазами, серед них найбільш важливою із практичної точки зору є широка двофазова область: аустеніт+ $Mo_2FeB_2$ , яка існує у діапазоні концентрацій до  $\sim 32$  ат. % Mn. У діапазоні концентрацій від  $\sim 2,5$  до  $\sim 30$  ат. % вона межує із трифазовою областю: аустеніт+ $Mo_2FeB_2$ +цементит, нижче якої (за температур  $< 1000$  К) стабілізується ферит, який за різних температурних інтервалів співіснує у рівновазі із аустенітом,  $Mo_2FeB_2$  та карбідними фазами, що формуються як результат повної або часткової декомпозиції цементиту (на  $(Fe,Mn)_7C_3$  і  $(Fe,Mn)_{23}C_6$ ), а також карбідами за участю Mo, а саме  $(Mo,Mn)_2C$  та  $M_6C$  ( $Mo_{0.57}Fe_{0.29}C_{0.14}$ ). При підвищенні вмісту Mn у системі понад 35 % у сплавах буде стабільним  $\alpha$ -Mn, поява якого у структурі є несприятливим фактором для їх застосування з метою наплавлення.

Загалом, на прикладі сплавів отриманого січення видно, що розширення системи легування Fe-Mn-C за рахунок додавання еквіатомних кількостей Mo та B не впливає на здатність Mn збільшувати стабільність аустенітної фази по мірі збільшення його концентрації. Вплив Mo та B зводиться, головним чином до забезпечення формування стабільної тугоплавкої фази  $Mo_2FeB_2$  та стабілізації ряду карбідних фаз за низьких температур, які за реальних умов формування структури під час наплавлення будуть, ймовірно, метастабільними. Оптимальним вмістом Mn для сплавів даної системи із позиції матеріалів для наплавлення буде такий, що забезпечує водночас високу стабільність аустенітної фази, та забезпечує двофазову структуру: аустеніт+армівна фаза. Таке поєднання, зокрема характерне для сплаву із вмістом 13.4 Mn ат. %, який знаходиться на межі між двофазовою областю: аустеніт+ $Mo_2FeB_2$  та трифазовою аустеніт+ $Mo_2FeB_2$ + $Fe_2B$ . Формування фазового складу даного сплаву у процесі

охолодження за рівноважних умов складається із таких основних 5-ти етапів : 1) первинної кристалізації  $Mo_2FeB_2$  із розплаву; 2) формування евтектики за реакцією  $L \rightarrow$  аустеніт +  $Mo_2FeB_2$ ; 3) виділення цементиту із аустеніту; 4) перетворення: аустеніт  $\rightarrow$  ферито-цементина суміш 5) інваріантним перетворенням перитектоїдного типу, результатом якого є перетворення цементиту на багату  $Mn$  карбідну фазу  $M_{23}C_6$  ( $Mn_{0.55}Fe_{0.24}C_{0.21}$ ). Важливо зазначити, що останні три етапи залежать від умов охолодження та негативно впливають на властивості сплаву з позиції забезпечення ударно-абразивної зносотривкості через високу крихкість вторинних карбідних фаз.

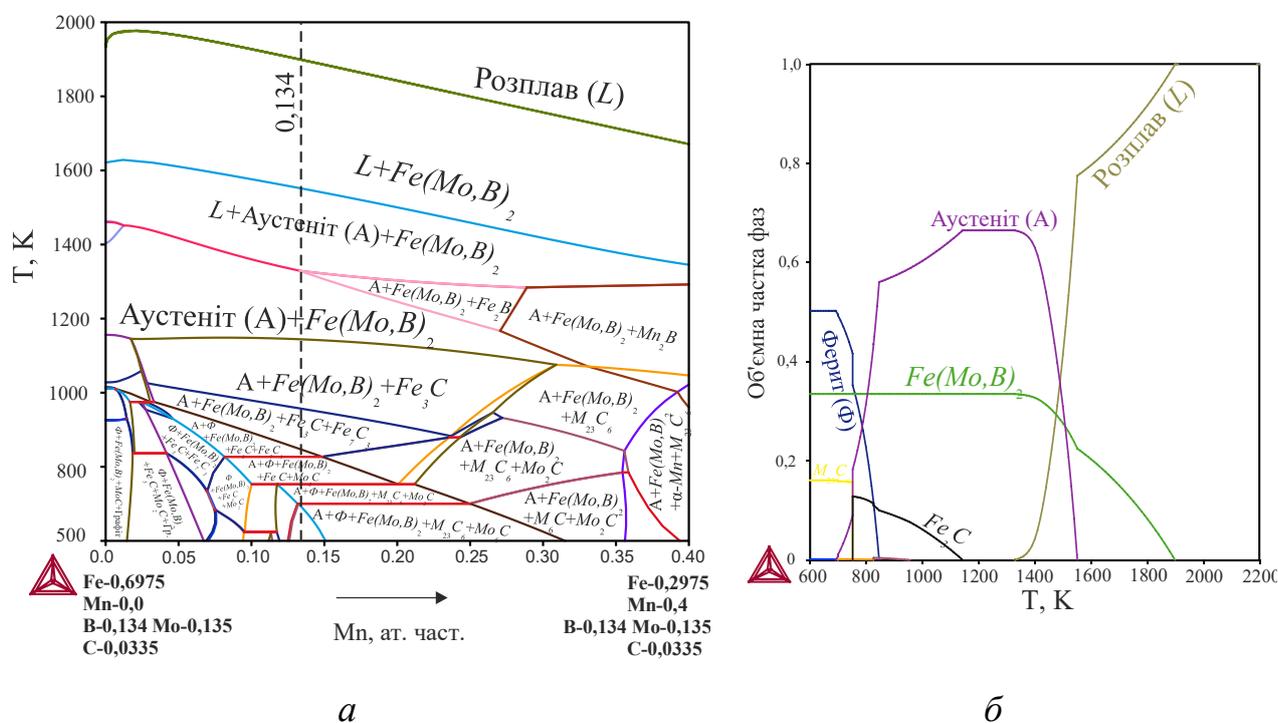


Рисунок 5.49 – Аналіз впливу концентрації  $Mn$  на фазовий склад сплавів  $Fe-13.5Mo-13.4B-3.35C$ : *а* – фрагмент політермічного січення системи  $Fe-Mn-Mo-B-C$  для сплавів із вмістом  $C$  – 3.35 ат. %,  $Mo$  та  $B$  – 13.5 ат. % ; *б* – температурна залежність фазового складу сплаву  $Fe-13.7Mn-24Mo-2.7B-0.75C$

Для експериментальної перевірки даних, отриманих із використанням запропонованих параметрів термодинамічних моделей сплавів системи легування  $Fe-Mn-Mo-B-C$  було вибрано сплав складу  $Fe-13.7Mn-24Mo-2.7B-$

0.75C (мас. %). За результатами *XRD* аналізу (рис. 5.50) даний сплав є двофазовий та представлено двома фазами аустенітом  $\sim 70$  мас. % та фазою  $Mo_2FeB_2$  (решта). Уточнення параметрів ґратки  $Mo_2FeB_2$  методом Рітвельда показує що їх значення відрізняється від базових ( $a = 5.807$  та  $c = 3.142$  Å) та становлять  $a = 5.783$  та  $c = 3.152$  Å, що відповідно до теоретичного аналізу проведеного методом *VCA* (розділ 3.4) відповідає твердому розчину орієнтовного складу  $(Fe_{0.75}Mn_{0.25})(Mo,B)_2$ . За результатами мікроструктурного аналізу дана фаза формується у вигляді огранених симетричних кристалітів складної морфології розмірами 10–50 мкм, а також входить до складу стержневої евтектики із аустенітом (рис. 5.51). Аустеніт формується також у вигляді достатньо широких однофазових областей, що межують як із твердим розчином  $(Fe_{0.75}Mn_{0.25})(Mo,B)_2$  так і з евтектичними колоніями. Слідів боридів заліза, цементиту та карбідних фаз за участю *Mo* за даними *XRD*, а також вихідних компонентів у вільному стані не було виявлено.

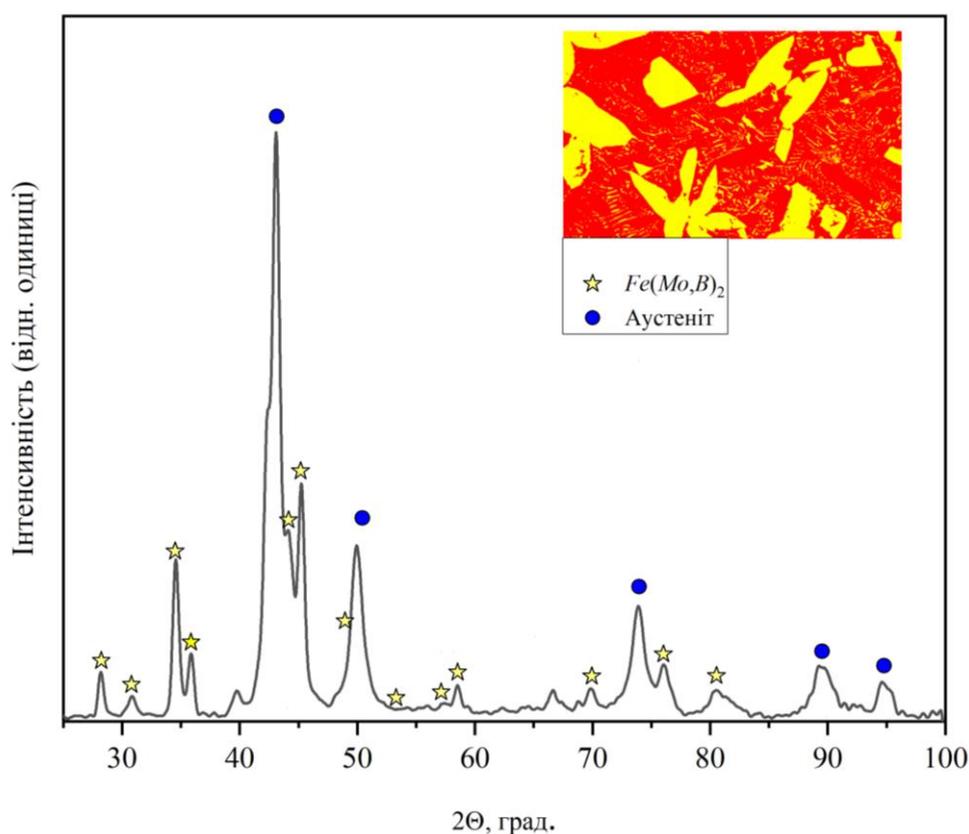


Рисунок 5.50 – Результати аналізу фазового складу сплаву для наплавлення  $Fe-13.7Mn-24Mo-2.7B-0.75C$

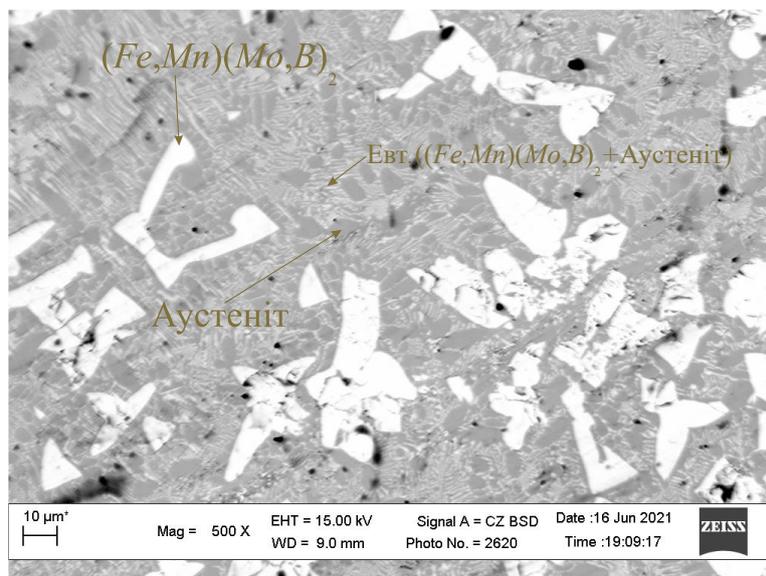


Рисунок 5.51 – Мікроструктура сплаву для наплавлення  $Fe-13.7Mn-24Mo-2.7B-0.75C$

Порівняння розрахованих та експериментальних даних показує, що вони знаходяться у високій відповідності а теоретично розрахований процес формування фазового складу (рис. 5.49, б) за реальних умов фіксується у двофазовій області аустеніт+ $(Fe,Mn)(Mo,B)_2$ , для якої нижня температурна межа стабільності становить  $1150\text{ K}$  а верхня – обмежена лінією ліквідус. Враховуючи те, що рівноважний елементний склад фаз за даного температурного інтервалу буде найбільш близьким до реальних умов, то розрахунок розподілу  $Mn$ , як ключового компонента системи легування було проведено зазначених у межах.

Аналіз «карт» розподілу рівноважної концентрації  $C$  та  $Mn$  у матричній (аустеніті) та армівній  $((Fe,Mn)(Mo,B)_2)$  фазах (рис. 5.52) показує, що в обох випадках концентрація  $Mn$  залежить від його вмісту у системі та температури. У випадку фази  $Mo_2FeB_2$  спостерігається достатньо суттєва розчинність  $Mn$  в усьому розглянутому концентраційно-температурному діапазоні, причому кількість розчиненого  $Mn$  більшою мірою залежить від його вмісту у системі ніж від температури. Для області, що відповідає концентраціям потенційно можливих сплавів для наплавлення склад фази  $(Fe,Mn)(Mo,B)_2$  відповідає неперевному ряду твердих розчинів  $(Fe_{0.7}Mn_{0.3})(Mo,B)_2 \rightarrow (Fe_{0.6}Mn_{0.4})(Mo,B)_2$ . Це

знаходиться у відповідності із даними *XRD* (рис. 5.50) та припущеннями щодо характеру розчинності *Mn* у  $(Fe,Mn)(Mo,B)_2$  наведених у роботах [268] та [269]. Відповідно до теоретичних *ab initio* розрахунків концентраційних залежностей механічних властивостей проведеного у розділі 3 така кількість розчиненого *Mn* не може призвести до суттєвих змін у значеннях модулів пружності та забезпечує незначне зростання розрахованої мікротвердості. Концентрація *Mn* в аустеніті залежить від загального вмісту *Mn* у системі та для двофазової області (Аустеніт+ $(Fe,Mn)(Mo,B)_2$ ), важливої із позиції розроблення сплавів для наплавлення, знаходиться в межах від 0 до 36 мас. %, а зміна температури в межах даної області не призводить до зміни концентрації як *Mn* так і *C* (рис. 5.52). Зменшений вміст даних елементів в аустеніті спостерігається лише на етапі кристалізації аустеніту із розплаву у верхній частині трифазової області Розплав+Аустеніт+ $(Fe,Mn)(Mo,B)_2$ . Враховуючи, що відповідно до (рис. 1.2) для забезпечення ефективного деформаційного зміцнення за *TWIP* механізмом за вмісту  $\sim 1$  мас. % *C* у сталі оптимальна концентрація *Mn* знаходиться у межах 15–20 мас. %, то виконання даної умови досягається встановленням вмісту *Mn* у системі (сплавах *Fe-Mn-24Mo-2.7B-0.75C*) у діапазоні 12–14.5 ат. % (12.3–14.8 мас. %) (рис. 5.52, з). Таким чином, оптимальний склад сплаву мас. % буде відповідати наведеному у таблиці 5.2 та маркуванню 70M24Г13P3.

Таблиця 5.2 – Оптимізований склад сплаву для наплавлення системи «високомарганцева сталь – потрійний борид»

Вміст компонентів у сплаві для наплавлення 70M24Г13P3, мас. %				
<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Mo</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
59.1	13.5	24	2.7	0.7

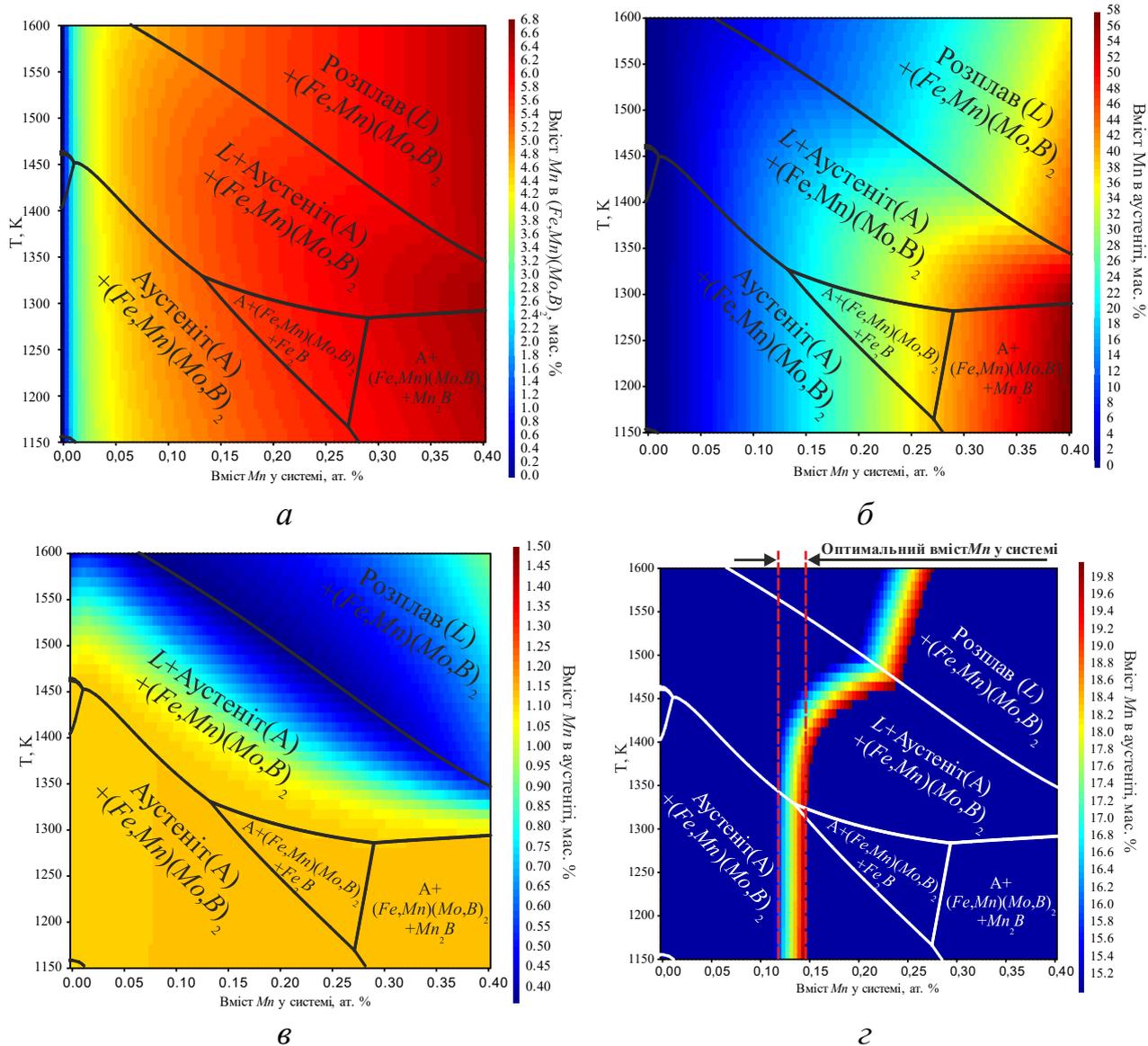


Рисунок 5.52 – Розраховані «карти» рівноважного складу фаз для сплавів  $Fe-Mn-24Mo-2.7B-0.75C$ , залежно від температури та вмісту  $Mn$  у системі : *a* – вміст  $Mn$  у фазі  $(Fe,Mn)(Mo,B)_2$ ; *б* – вміст  $Mn$  в аустеніті; *в* – вміст  $C$  в аустеніті; *г* – діапазон оптимального вмісту  $Mn$  у сплавах;

Важливим фактором, що визначає зносотривкість є мікротвердість боридної фази залежно від вмісту розчинених компонентів. Для її оцінки було проведено співставлення даних отриманих за результатами термодинамічного аналізу (рис. 5.52, *a*) *ab initio* моделювання, експериментального вимірювання мікротвердості та літературними даними ([281] [282] і [283]) для чистого потрійного бориду  $Mo_2FeB_2$ . Результати (рис. 5.53) показують, що значення твердості, розраховані як середнє значення розраховане за формулами (2.21 –

2.23) та за методиками наведеними у [284] ( $H_V^{Teter}$ ) і [285] ( $H_V^{Miao}$ ) знаходяться у високій відповідності із результатами вимірювань мікротвердості проведеними за навантаження  $\sim 2$  Н, а також із даними розрахунків та експериментів наведених у роботах [281], [283] та [282]. Таким чином,  $Mn$  утворюючи розчин заміщення близький до  $(Fe_{0.75}Mn_{0.25})(Mo, B)_2$  забезпечує незначне (на  $\sim 1$  ГПа) підвищення мікротвердості армівної боридної фази.

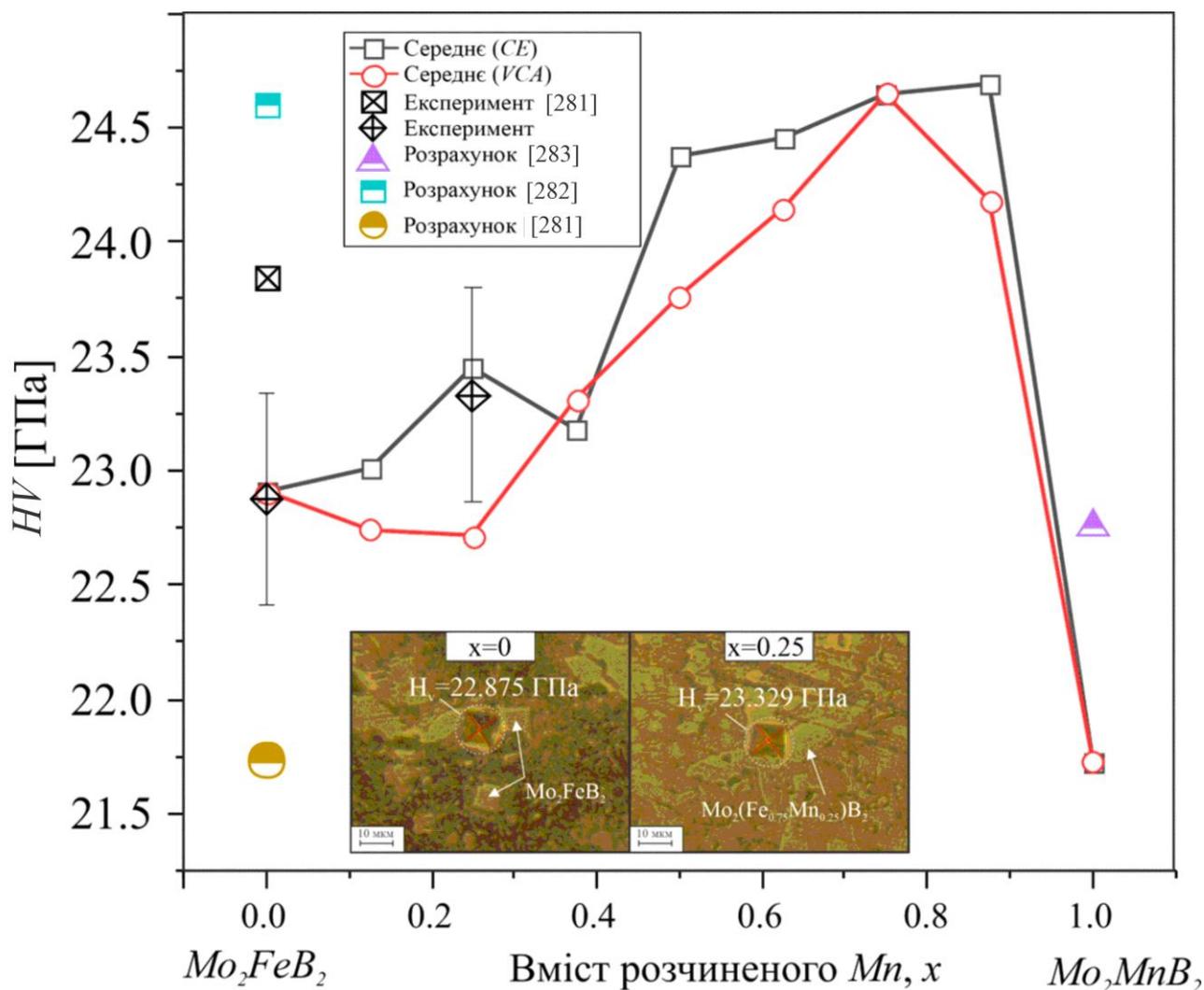


Рисунок 5.53 – Теоретичні та експериментальна оцінка впливу розчинено  $Mn$  на мікротвердість  $Mo_2FeB_2$

Елементні  $EDS$  «карти» для сплаву оптимізованого складу 70M24Г13РЗ (рис. 5.54) показують, що  $Mo$  та  $B$  головним чином сконцентровані в областях, які відповідають твердому розчину  $Mo_2(Fe_{0.75}Mn_{0.25})B_2$ , у той час як  $Fe$  міститься

у міжзерновому просторі, що відповідає евтектиці. Розподіл *Mn* є рівномірним між евтектикою, аустенітною та боридною фазами, що підтверджує його розчинність у керамічній фазі. За результатами локального *EDS* аналізу у центральних областях боридів вміст *Mn* становить ~3–5 мас. %. Переважна локалізація вуглецю відповідає порам та іншим незначним мікроструктурним дефектам. Зона сплавлення сплаву 70M24Г13P3 (рис. 5.55) характеризується наявністю чіткої границі між покриттям та основою, значним збереженням вихідної доевтектоїдної структури матеріалу основи та, відповідно, відсутністю структур гартування, які можуть викликати крихке розшарування вздовж зони сплавлення. За результатами *EDS* аналізу видно, що при переході від основи до покриття спостерігається різке зростання концентрації основних легуючих елементів (*Mo* та *Mn*) та відповідне зменшення вмісту *Fe*. Розподіл *B* характеризується наявністю локальних піків, розташованих, головним чином, в областях, що відповідають наплавленому шару.

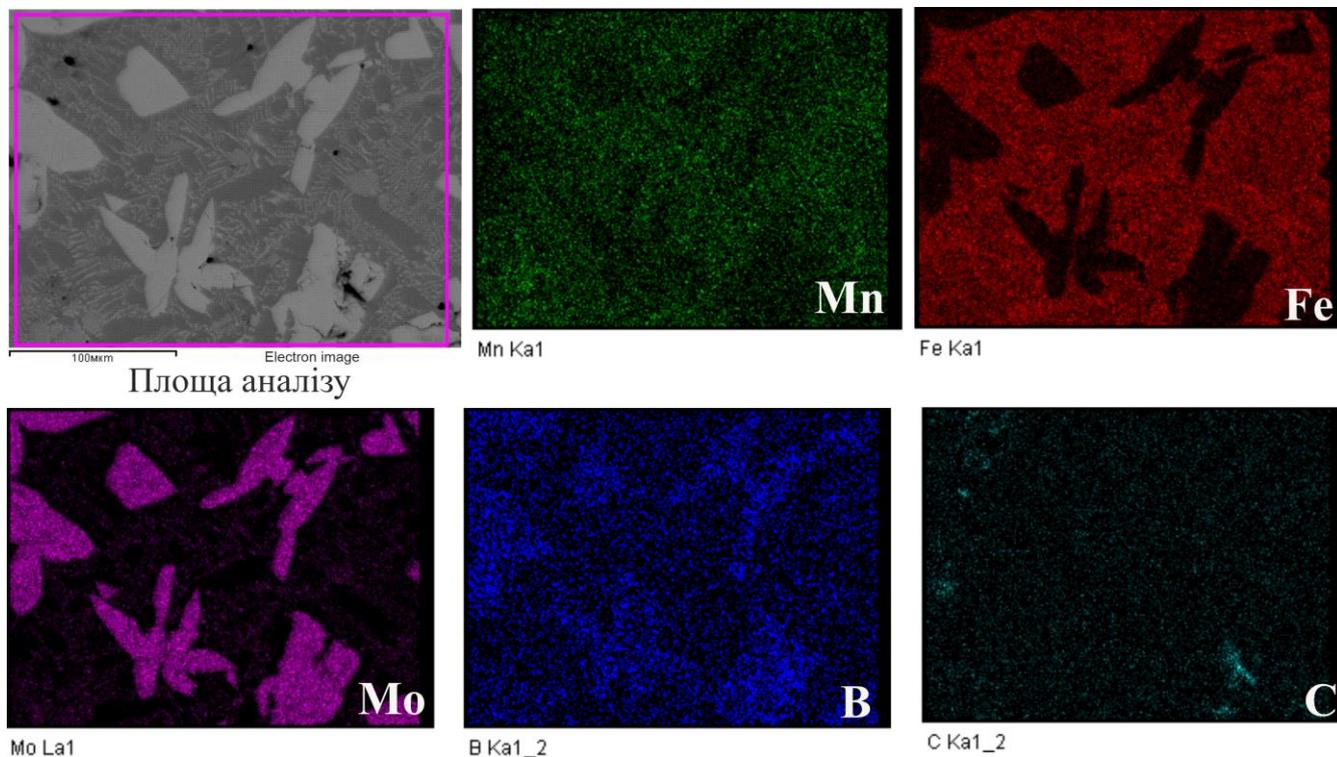


Рисунок 5.54 – Елементна *EDS* «карта» сплаву для наплавлення 70M24Г13P3

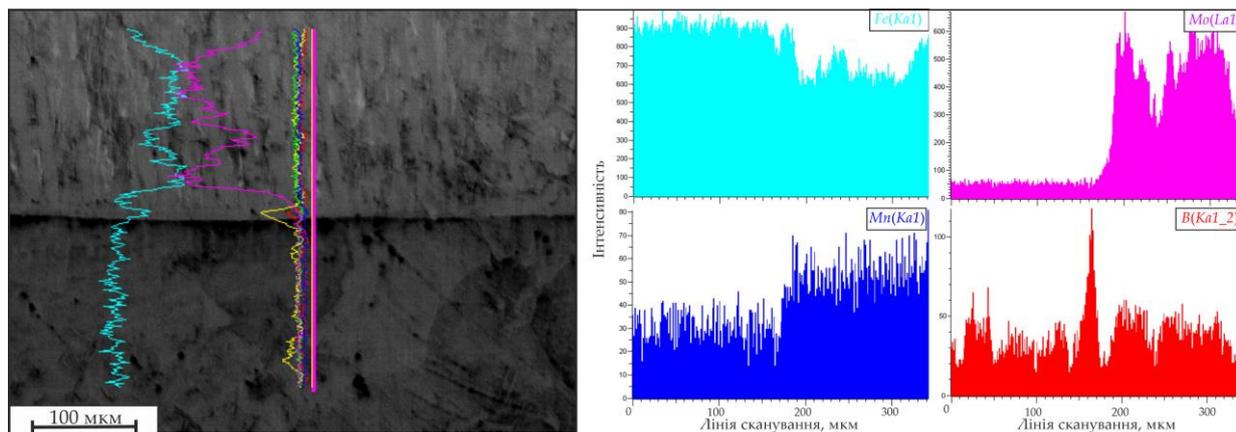


Рисунок 5.55 – Мікроструктура та результати *EDS* аналізу зони сплавлення покриття, наплавленого сплавом 70M24Г13P3 (мас. %)

5.3.3 Аналіз впливу вмісту впливу тугоплавкої фази на структуру та фазовий склад сплавів для наплавлення системи «високомарганцева сталь – потрійний борид»

Враховуючи, що сплав 70M24Г13P3 характеризується заевтектоїдною структурою, яка є більш сприятливою для експлуатації в умовах домінуючого абразивного зношування забезпечення підвищеної ударної стійкості може бути досягнуто шляхом вибору концентраційних діапазонів у яких формуються сплави із доевтектичною та евтектичною структурою, шляхом використання відповідних січень багатоконпонентної системи *Fe-Mn-Mo-B-C*. Псевдобінарне січення системи *Fe-Mo-B* по лінії *Fe-Fe(Mo,B)<sub>2</sub>-MoB* відноситься до евтектичного типу (рис. 5.56, а) із температурою плавлення багатого залізом подвійної евтектики, рівної  $\sim 1690$  K. На момент формування евтектика складається із аустеніту та  $Mo_2FeB_2$ , а у процесі охолодження, відповідно до температур поліморфних перетворень заліза,  $\delta$ -ферит у складі евтектики почергово змінюється на аустеніт та  $\alpha$ -ферит за інваріантними реакціями. Крім вказаних фаз, стабільною є також боридна фаза змінного складу  $Fe_xB_y$ , проте для заевтектичного сплаву ( $Fe_{73}Mo_{13.5}B_{13.5}$ , ат.%) даної системи (рис. 5.56, б) її кількість після кристалізації становить  $\sim 1$  об. % та знижується у твердому стані по мірі зниження температури до рівня ( $< 0.1$  об. % за 500 K), що не може помітно вплинути на його структуру і властивості. Таким чином, структура типових

заевтекоїдних сплавів псевдобінарної системи  $Fe-Mo_2FeB_2$  за стандартних умовою фактично є двофазовою, а процес структуроутворення включає наступні етапи: первинну кристалізацію  $Mo_2FeB_2$ ; евтектичне перетворення :  $L \rightarrow$ Евт(Ферит+ $Mo_2FeB_2$ ); перетворення  $\delta$ -ферит  $\rightarrow$ аустеніт  $\rightarrow$  $\alpha$ -ферит. Після завершення усіх рівноважних перетворень фазовий склад сплаву складу  $Fe_{73}Mo_{13.5}B_{13.5}$  представлено феритом (66 об. %) та  $Mo_2FeB_2$ , решта. Отримані дані знаходяться у відповідності із експериментальними результатами, отриманими у результаті  $XRD$  та металографічного аналізу.

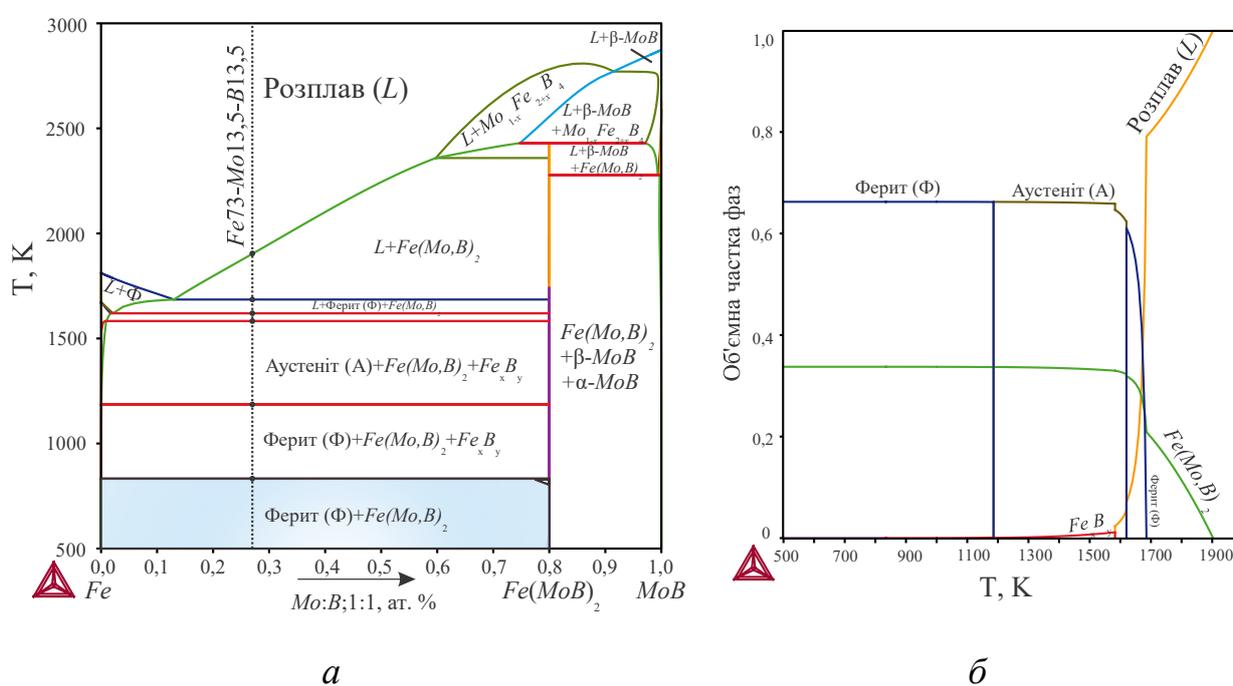


Рисунок 5.56 – Результати термодинамічного аналізу сплавів для наплавлення системи легування  $Fe-Mo-B$ : *a* – псевдобінарне січення системи  $Fe-Mo-B$  по лінії  $Fe-MoB$ ; *б* – температурна залежність фазового складу сплаву  $Fe_{73}Mo_{13.5}B_{13.5}$

Псевдобінарне січення системи  $Fe-Mn-Mo-B-C$  по лінії  $Fe_{0.775}Mn_{0.18}C_{0.045}-MoB$  (рис. 5.57) подібно до січення системи  $Fe-Mo-B$  відноситься до евтектичного типу, із температурою плавлення евтектики  $\sim 1560$  K, яка містить 15 об. %  $(Fe,Mn)(Mo,B)_2$  (решта аустеніт) та формується у досить широкому температурному інтервалі  $\sim 230$  K. У низькотемпературних областях для

концентраційних діапазонів, у яких розроблення матеріалів для наплавлення є раціональним (до 50 об. %  $MoB$ ), окрім аустеніту та фази  $(Fe,Mn)(Mo,B)_2$  стабільними фазами є бориди  $Fe$  та  $Mn$  типу  $M_2B$ , легований  $Mn$  цементит, складний карбід  $M_{23}C_6$  та ферит.

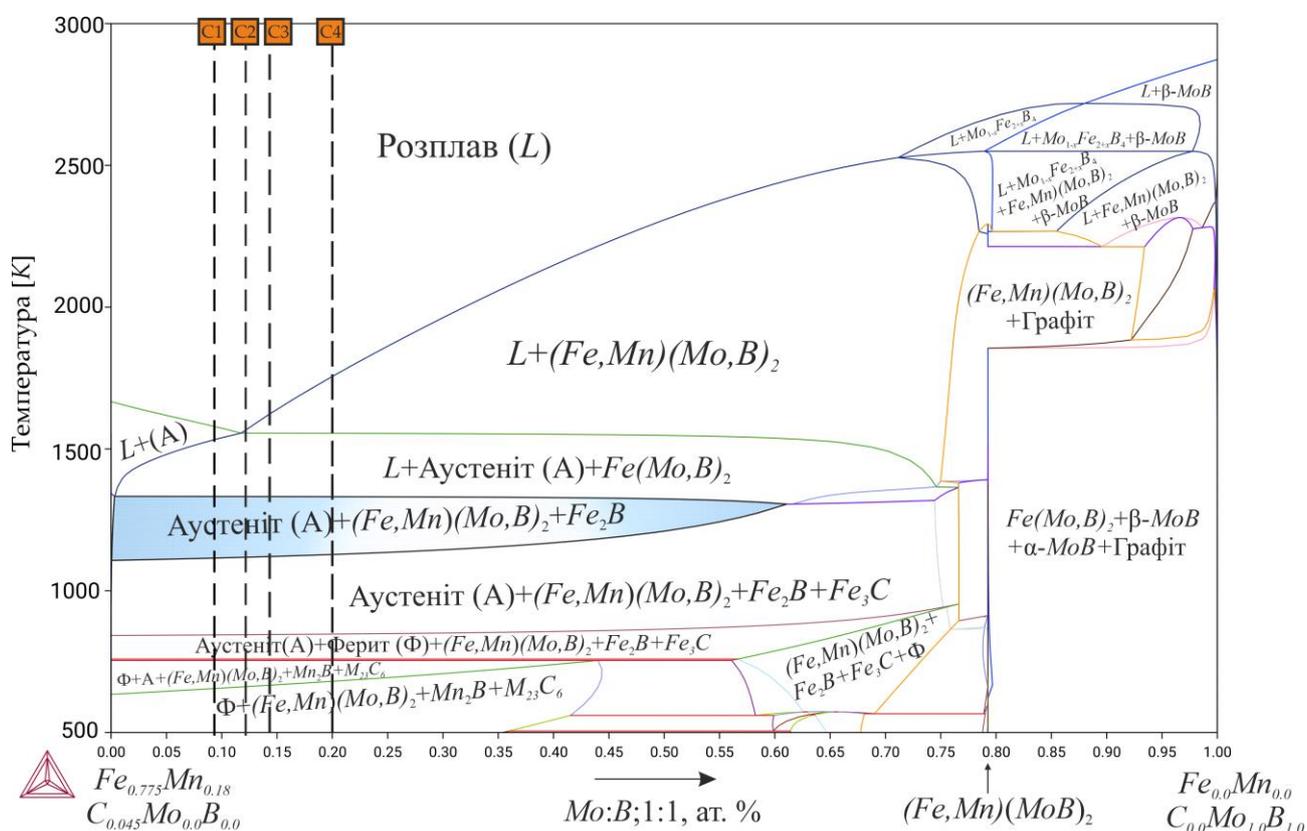


Рисунок 5.57 – Псевдобінарне січення системи  $Fe-Mn-Mo-B-C$  по лінії  $Fe_{0.775}Mn_{0.18}C_{0.045}-MoB$

Формування структури доєвтектичного сплаву С1 (рис. 5.58) розпочинається із кристалізації аустеніту в інтервалі 1590–1530  $K$ , після чого відбувається евтектичний розпад розплаву за схемою:  $L \rightarrow$  Аустеніт +  $(Fe,Mn)(Mo,B)_2$ . У точці солідусу даного сплаву ( $\sim 1340 K$ ) відбувається формування незначної (до  $\sim 1$  об. %) кількості фази  $Fe_2B$ , яке зумовлене незначним відхиленням фази  $(Fe,Mn)(Mo,B)_2$  від стехіометрії в сторону зменшення концентрації у ній  $B$ . Наступна область характеризується стабілізацією цементитної фази за температури  $\sim 1100 K$  та збільшенням її кількості до 18 об. % по мірі зниження температури до  $\sim 760 K$ . За даної

температури відповідно до діаграми стану має місце декомпозиція цементиту із утворенням складної карбідної фази  $(Fe,Mn)_{23}C_6$ . Слід зазначити, що аналогічне формування цементитної фази та перетворення у твердій фазі за її участі загалом характерні для сталі Гадфільда та інших *TWIP* – сталей та є небажаним, оскільки викликає збіднення сталі *Mn*, що знижує її здатність до деформаційного зміцнення. Шляхи уникнення появи цементитної фази включають легування або аустенізацію із подальшим швидким охолодженням. Разом з цим на дифрактограмі (рис. 5.45) слідів цементитної фази не виявлено, тобто умови наплавлення гальмують формування значних кількостей цементитної фази, оскільки відтворюють режим термообробки для аустенітних сталей.

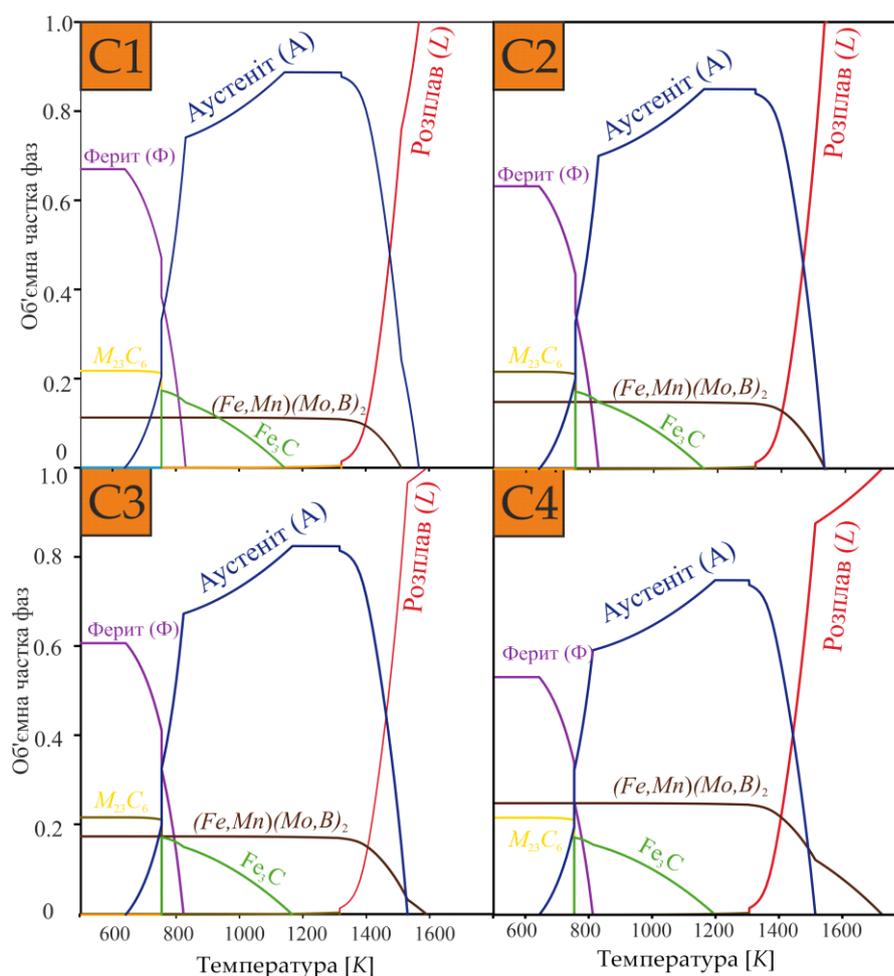


Рисунок 5.58 – Температурні залежності рівноважного фазового складу сплавів із різним вмістом еквімолярної кількості *Mo* та *B* відповідно до політермічного січення (рис. 5.57)

Мікроструктура сплаву C1 (рис. 5.59) відповідає середньотемпературній (1120 – 1320 K) області розрахованого січення (рис. 5.57) та складається із двох структурних складових: аустеніту, що формується із розплаву у вигляді дендритних кристалів, довжиною понад 50 мкм (переважна більшість) та стержневої евтектики аустеніт+ $(Fe,Mn)(Mo,B)_2$ , яка, очевидно формується за механізмом аналогічним до формування ледебуриту у сталях та умовно представляє собою матрицю із фази  $(Fe,Mn)(Mo,B)_2$  пронизану аустенітними “волоконками”.

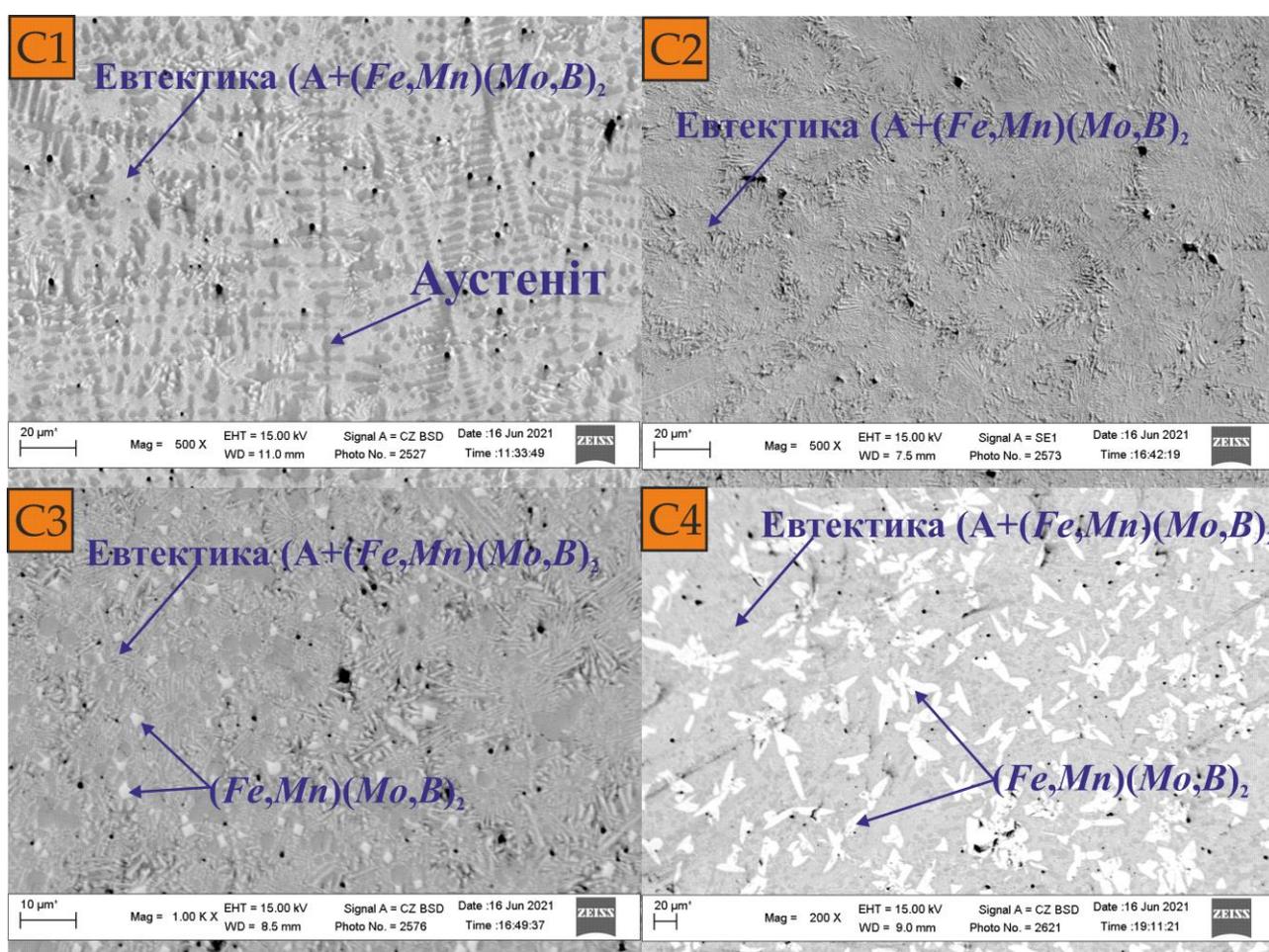


Рисунок 5.59 – Мікроструктура сплавів із різним вмістом еквімолярної кількості  $Mo$  та  $B$  відповідно до політермічного січення (рис. 5.57)

Кристалізація сплаву C2 (рис. 5.58) починається за евтектичної температури та далі проходить аналогічно до сплаву C1, а його структура є повністю евтектичною (рис. 5.59). Сплави C3 та C4 знаходяться у діапазоні

заевтектичних концентрацій, відповідно їх кристалізація починається із формування кристалів первинної фази  $(Fe,Mn)(Mo,B)_2$  у високотемпературній (понад 1500 K) області розрахованого політермічного січення (рис. 5.58). Порівняльний аналіз структур даних сплавів (рис. 5.59) показує, що основна відмінність для сплавів С3 та С4 полягає у розмірах фаз первинного  $(Fe,Mn)(Mo,B)_2$ . Зокрема, для сплаву С4 переважна більшість розмірів боридних фаз знаходиться у діапазоні 20–40 мкм, що є практично на порядок вище ніж для сплаву С3. Така суттєва різниця у розмірах зумовлена тим, що для сплаву С4 температура початку кристалізації (1755 K) є значно вищою ніж для сплаву С3 (1620 K), тому інтервал первинної кристалізації фази  $(Fe,Mn)(Mo,B)_2$  є ширшим. Перехід від доевтектичного сплаву С1 до заевтектичного С4 супроводжується пропорційним збільшенням кількості фази  $(Fe,Mn)(Mo,B)_2$  від 10 до 25 об. % та відповідним зменшенням кількості аустеніту у двофазових областях: аустеніт +  $(Fe,Mn)(Mo,B)_2$ .

#### 5.4 Висновки до розділу 5

1. Встановлено параметри мікроструктури та фазовий склад покриттів систем «високомарганцева сталь – простий карбід» та показано у системах «високомарганцева сталь– $NbC(TiC)$ » армівні фази виділяються під час первинної кристалізації у вигляді дисперсних (1–5 мкм) фаз кубоїдної форми, рівномірно розподілених в аустенітній матриці, здатній до деформаційного зміцнення.

2. Встановлено, що у системах «високомарганцева сталь– $VC(Mo_2C)$ » карбідні фази виділяються у вигляді тонких прошарків (товщиною 1–2 мкм) по границях аустенітних зерен, разом із цим дані сплави мають двофазову аустеніто-карбідну структуру та характеризуються здатністю до наклепу.

3. За результатами аналізу мікроструктури та фазового складу систем « $Fe$  – складний карбід» було встановлено, що у результаті ускладнення системи легування шляхом послідовного додавання карбідних фаз в еквіатомних кількостях у послідовності:  $NbC \rightarrow NbC + Mo_2C \rightarrow NbC + Mo_2C + TiC \rightarrow NbC + Mo_2C + TiC + VC$  призводить до зміни еквімолярного складу карбідних фаз у послідовності  $NbC \rightarrow (Nb, Mo)C + Fe_3Mo_3C \rightarrow (Nb, Mo, Ti)C \rightarrow (Nb, Mo, Ti)C + \eta$ -карбід.

4. Із урахуванням характеру взаємодії у системах «високомарганцева сталь – простий карбід» та « $Fe$ –складний карбід» було розроблено склад сплаву для наплавлення, що відповідає складу 360Г15М6Б6Т3С3Ф та забезпечує двофазову структуру наплавленого шару (аустеніт+ $(Nb, Mo, Ti)C$ ) та характеризується твердістю 47 HRC після наплавлення та 57 HRC після деформаційного зміцнення.

5. Відповідно до результатів теоретичного та експериментального аналізу сплавів системи легування  $Fe-Mn-Mo-B-C$  який забезпечує наплавлений шар типу 70М24Г13Р3 із макротвердістю на рівні 63–65 HRC та характеризується двофазовою структурою (марганцевий аустеніт (матриця) і потрійний борид  $Mo_2(Fe_{0.75}Mn_{0.25})B_2$  із мікротвердістю  $\sim 23$  ГПа (армівна фаза))

## РОЗДІЛ 6

**ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ ДЛЯ НАПЛАВЛЕННЯ СИСТЕМИ  
«ВИСОКОМАРГАНЦЕВА СТАЛЬ – ТУГОПЛАВКІ СПОЛУКИ»**

6.1 Результати склерометричних та мікродюрOMETричних досліджень сплавів для наплавлення системи легування *Fe-Mo-Mn-B-C*

Зносотривкість матеріалів та покриттів досить тісно корелює із її склерометричною твердістю, оскільки механізм руйнування матеріалу під час склерометричних досліджень багато у чому аналогічний абразивному зношуванню у результаті мікрорізання. Відповідно до цього склерометричні дослідження було проведено для сплавів системи *Fe-Mo-Mn-B-C*, які відрізнялись вмістом *Mn*. Результати показують, що у сплавах із відносно низьким вмістом *Mn* (до 4 мас. %) (рис. 6.1, *a, б*) при переході від основи до покриття спостерігається наявність шару, товщиною  $\sim 20$  мкм із підвищеним (понад 20 ГПа) значеннями  $H_s$  що, ймовірно, викликано формуванням дрібнодисперсних структур гартування у результаті підвищених швидкостей охолодження. Поряд із цим наплавлений шар характеризується значним розкидом її значень в діапазоні від 15–22 ГПа, що зумовлено наявністю локальних скупчень відносно крупних зерен твердої боридної фази. У сплавах із вищим вмістом *Mn* (8 та 13 мас. %) (рис. 6.1, *в, з*) перехід від основи до покриття є більш плавним за рахунок відсутності зон значної протяжності, які містять структури гартування. Разом із цим, розподіл величини  $H_s$  у поверхневому шарі є більш рівномірним, порівняно із сплавами із відносно низьким вмістом *Mn*, а їх середні значення становлять 17.73 та 20.66 ГПа для сплавів 70M28Г8P3 та 70M24Г13P3, відповідно. Таким чином, збільшення вмісту *Mn* за рахунок звуження інтервалу кристалізації первинних кристалів  $Mo_2(Fe_{1-x}Mn_x)B_2$  (рис. 5.49) дозволяє забезпечити високу дисперсність та більш рівномірний розподіл  $Mo_2(Fe_{0.75}Mn_{0.25})B_2$  в аустенітній матричній фазі. Такий характер розподілу армівної фази є сприятливим із позиції забезпечення деформаційного зміцнення марганцевого аустеніту.

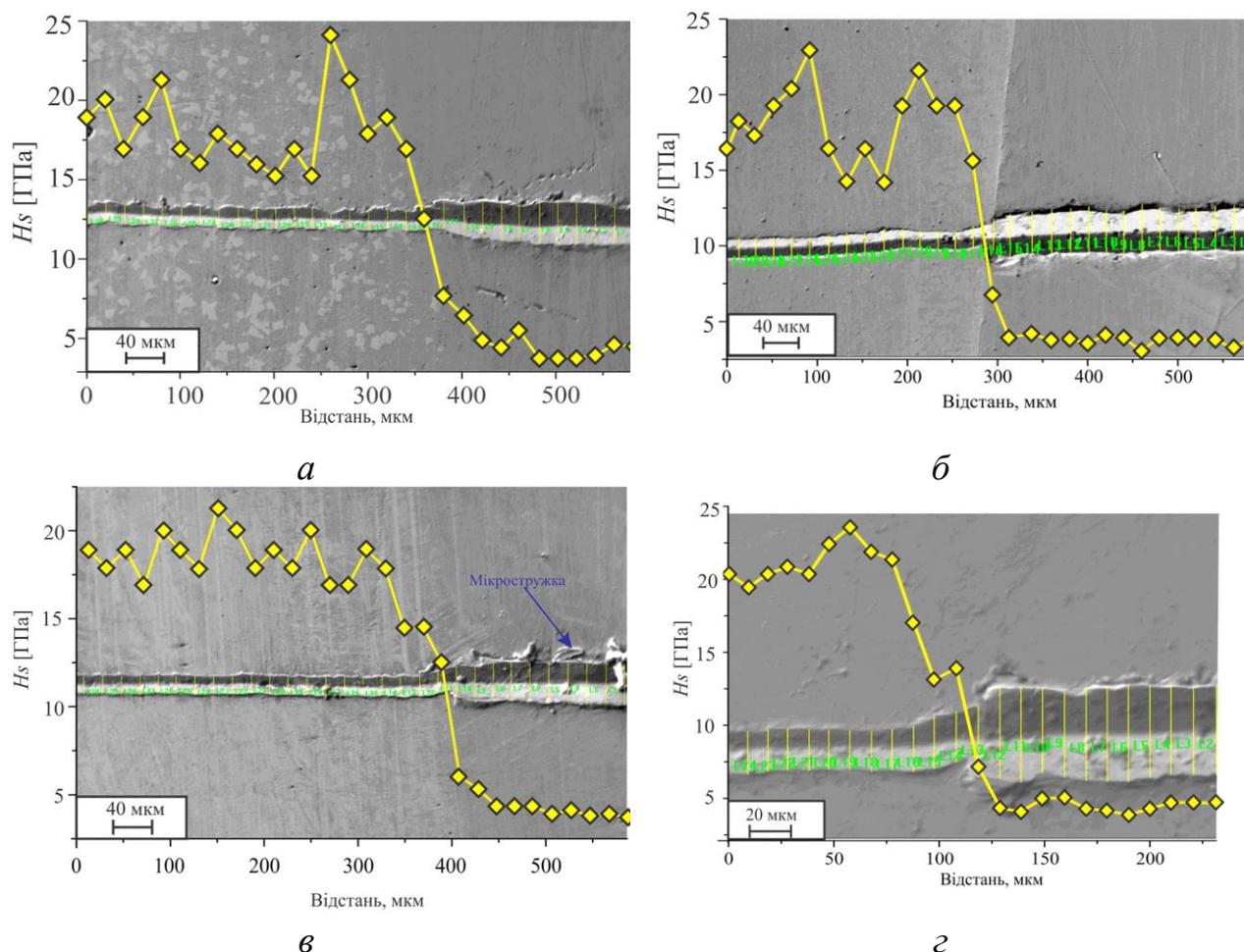


Рисунок 6.1 – Результати склерометричних досліджень покриттів, наплавлених сплавами системи легування  $Fe-Mo-Mn-B-C$ : а – 70M24Г2P3; б – 70M24Г4P3; в – 70M24Г8P3; з – 70M24Г13P3

Аналіз морфології треків залишених індентором за результатами склерометричних досліджень залежно від складу сплаву (рис. 6.2) для сплавів 70M24Г2P3 та 70M24Г4P3 показує, наявність одночасно слідів пластичного руйнування, яке проявляється у наявності зон пластичного витіснення матеріалу в областях, що відповідають евтектичним колоніям та крихкого, для первинної фази  $Mo_2(Fe_{0.75}Mn_{0.25})B_2$  (рис. 6.2, а). Для сплаву 70M24Г4P3 (рис. 6.2, б) трек від індентора містить окремі ділянки, у яких має місце «виривання» твердих фаз із матричної сталевий фази. Для сплаву із підвищеним вмістом  $Mn$  (70M24Г8P3) (рис. 6.2, в) частка пластичного руйнування виражена значно слабше ніж для сплаву 70M24Г2P3, а поверхня треку містить як закріплену тверду фазу так окремі сліди їх «виривання». Сплав із вмістом 13 мас. %  $Mn$  характеризується

міцним закріпленням дисперсних боридів у сталевій матриці та, водночас, найменш виразним вкладом пластичного руйнування (рис. 6.2, з).

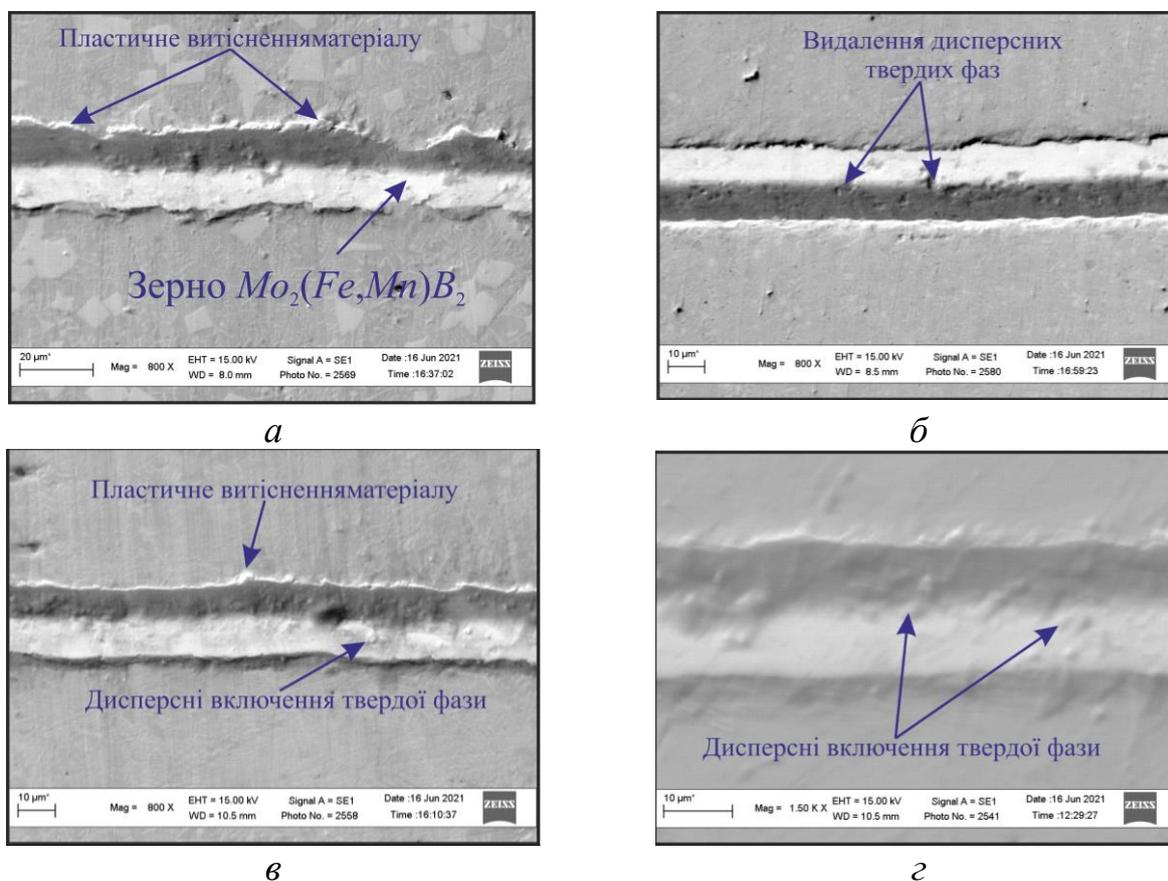


Рисунок 6.2 – Морфологія треків, залишених після склерометричних досліджень для покриттів, наплавлених сплавами системи легування  $Fe-Mo-Mn-B-C$  : *а* – 70M24Г2РЗ; *б* – 70M24Г4РЗ; *в* – 70M28Г4РЗ; *з* – 70M24Г13РЗ

Результати мікродюрOMETричних досліджень сплавів (рис. 6.3) знаходяться у відповідності із результатами склерометричних досліджень, оскільки виміряна мікротвердість в області боридних фаз знаходиться в межах 21–23 ГПа, тоді як мікротвердість, виміряна в області евтектичних колоній становить 9–13 ГПа, причому підвищені значення мікротвердості є вищими поблизу зони сплавлення як зі сторони наплавленого шару так і зі сторони основного металу. У результаті збільшення вмісту  $Mn$  понад 2 мас. % значення мікротвердості наплавленого шару знаходяться у межах 14–18 ГПа, що зумовлено збільшенням дисперсності структури.

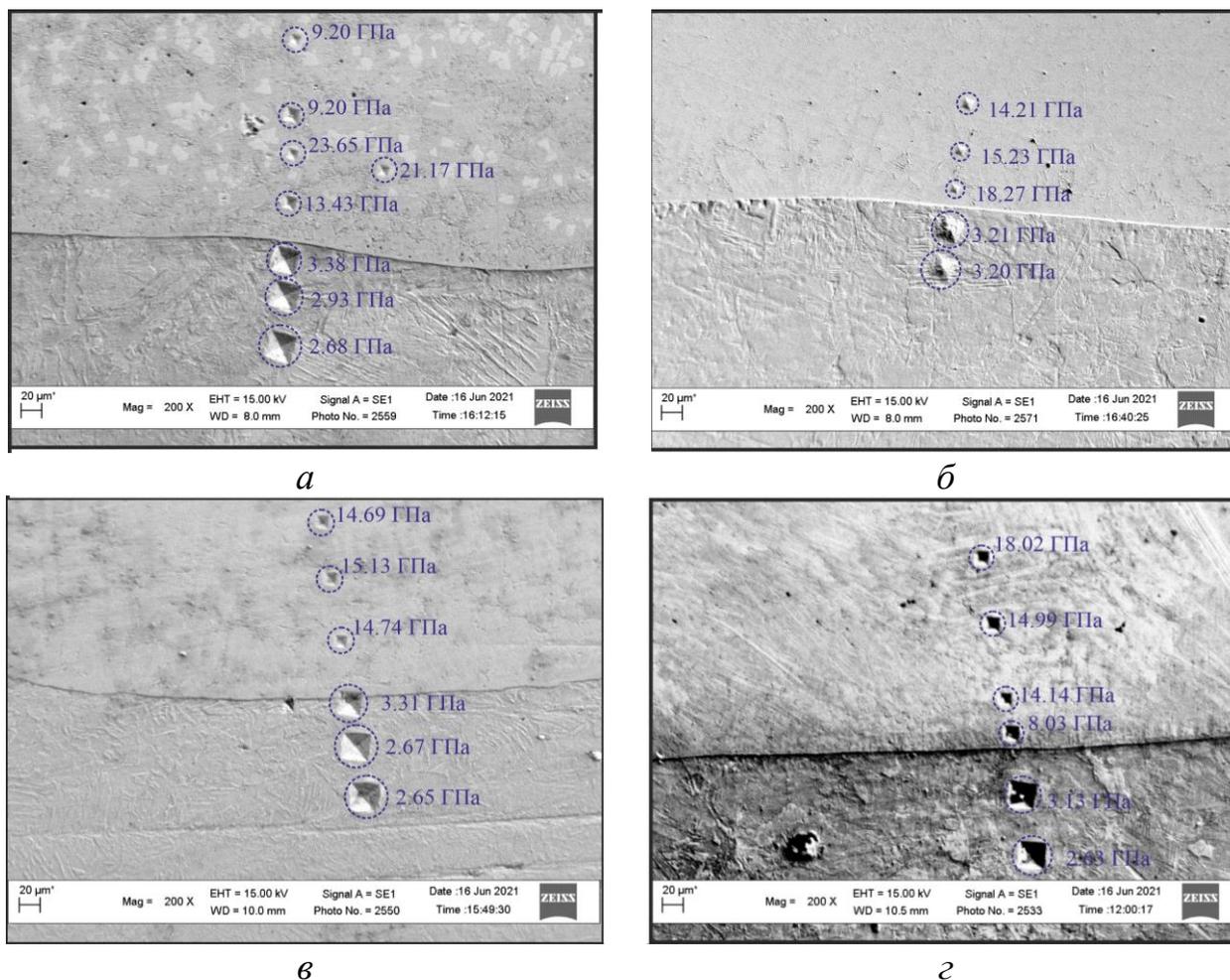


Рисунок 6.3 – Результати вимірювання мікротвердості покриттів, наплавлених сплавами системи легування  $Fe-Mo-Mn-B-C$  : а – 70M24Г2P3; б – 70M24Г4P3; в – 70M28Г4P3; г – 70M24Г13P3

Узагальнення результатів склерометричних та мікродюриметричних досліджень показує, що підвищення вмісту марганцю у сплавах для наплавлення системи легування  $Fe-Mo-Mn-B-C$  призводить, як до зміни фазового складу сталеві матриці (ферит  $\rightarrow$  аустеніт) так і до відчутного подрібнення структури. Крім цього, при збільшенні кількості  $Mn$  у системі спостерігається твердорозчинне зміцнення боридної фази (рис. 5.53), яке проявляється у підвищенні її мікротвердості. Такі структурні характеристики є сприятливим із позиції забезпечення ударно-абразивної зносотривкості через накладання деформаційного дисперсійного зміцнення.

## 6.2 Зносотривкість за умов ударно-абразивного зношування

Для визначення зносотривкості за умов ударно-абразивного зношування розробленого сплаву системи  $Fe-Mn-Nb-Ti-Mo-C$  (360Г15М6Б6Т3С3Ф), який забезпечує структуру марганцевого аустеніту армованого багатоконпонентними карбідними фазами (рис. 5.39) було проведено порівняльні випробування із зразками, виготовленими із термообробленої швидкорізальної сталі ( $HSS$ ), сталі 45 після відпалу, та зразками наплавленими електродами ОК 13MN (виробництва  $ESAB$ ).

За результатами випробувань за умов ударно-абразивного зношування із урахуванням твердості матеріалів, вибраних для порівняльного аналізу (рис. 6.4), видно практично лінійну залежність між твердістю та зносотривкістю для усіх випробовуваних матеріалів, за винятком розробленого сплаву 360Г15М6Б6Т3С3Ф.

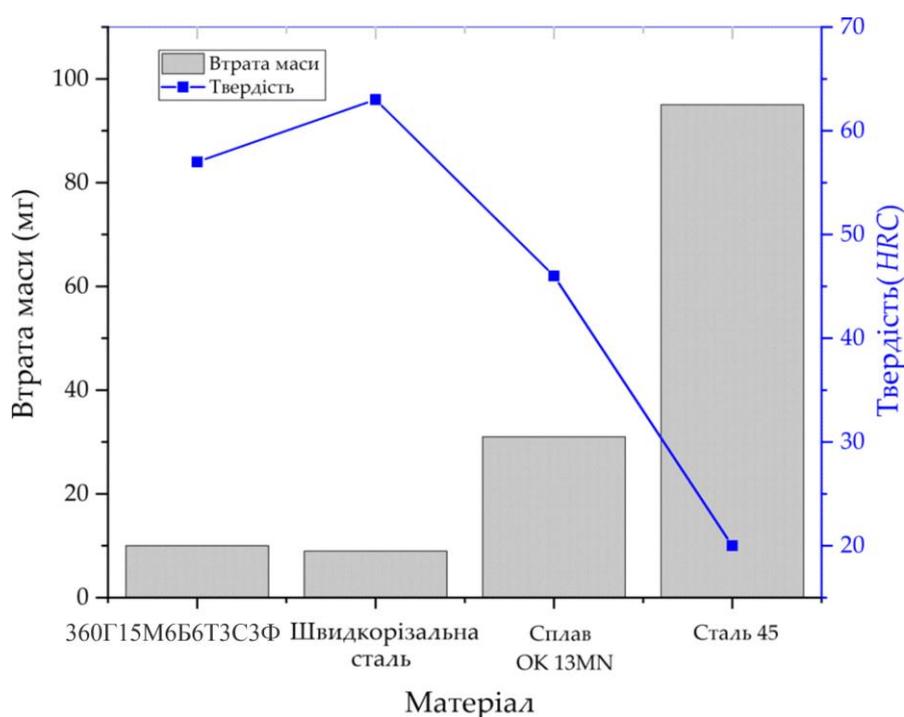


Рисунок 6.4 – Результати порівняльного аналізу зносотривкості та твердості розробленого сплаву 360Г15М6Б6Т3С3Ф та деяких серійних матеріалів

Зносотривкість шару, наплавленого сплавом 360Г15М6Б6Т3С3Ф є практично рівною до швидкорізальної сталі, не зважаючи на значно меншу твердість (на 6  $HRC$ ). Крім того, наявність складних карбідів у кількості 20 об. %

забезпечує підвищення ударно-абразивної зносотривкості майже втричі вищу порівняно із серійним покриттям марки *OK 13MN*, що забезпечують повністю аустенітну структуру.

Результати досліджень морфології зношених поверхонь після випробувань на ударно-абразивну зносотривкість з використанням *SEM* (рис. 6.5) показують, що морфологія поверхонь зношування для різних матеріалів має суттєві відмінності, які вказують на різні домінуючі механізми зносу. Зокрема, поверхня зразка наплавленого сплавом *360Г15М6Б6Т3С3Ф* (рис. 6.5, *а*) вкрита треками, які формуються як результат мікропроорювання абразивними частинками, що відбувається після їх безпосереднього впровадження після удару. При цьому карбідні фази залишаються закріпленими в аустенітній матриці, що запобігає проходженню процесу мікрорізання наплавленого шару гострими гранями абразивних частинок. Таким чином, у випадку сплаву *360Г15М6Б6Т3С3Ф* процес зношування відбувається, головним чином, шляхом формування відносно невеликих кратерів втомного руйнування, які є результатом циклічних ударних навантажень, які супроводжуються багатократним деформуванням поверхні під дією абразивних частинок. На зношеній поверхні зразка, наплавленого серійними електродами *ESAB OK13MN*, більшість дефектів спричинені розшаруванням деформованих шарів, яке призводить до формування відносно глибоких кратерів (рис. 6.5, *б*). Крім цього, на поверхні було виявлено глибокі риски, які виникають через проходження процесів мікрорізання поверхні абразивними частинками. Зношена поверхня зразка із швидкорізальної сталі (рис. 6.5, *в*) має сліди крихкого руйнування, представлені мікротріщинами, що формують локальні сітки, які викликають відшарування поверхневого шару. Через високу твердість поверхні швидкорізальної сталі порівняно з іншими випробовуваними матеріалами, сліди зносу, такі як риски, або сліди пластичної деформації, не спостерігалися. Ударно-абразивне зношування сталі 45 супроводжується найбільш значними пошкодженнями поверхні, що пов'язані із розвитком катастрофічного зносу (рис. 6.5, *г*). У результаті цього морфологія

поверхні складається з широких областей з глибокими кавернами та кратерами, через які відділяються значні об'єми матеріалу [286].

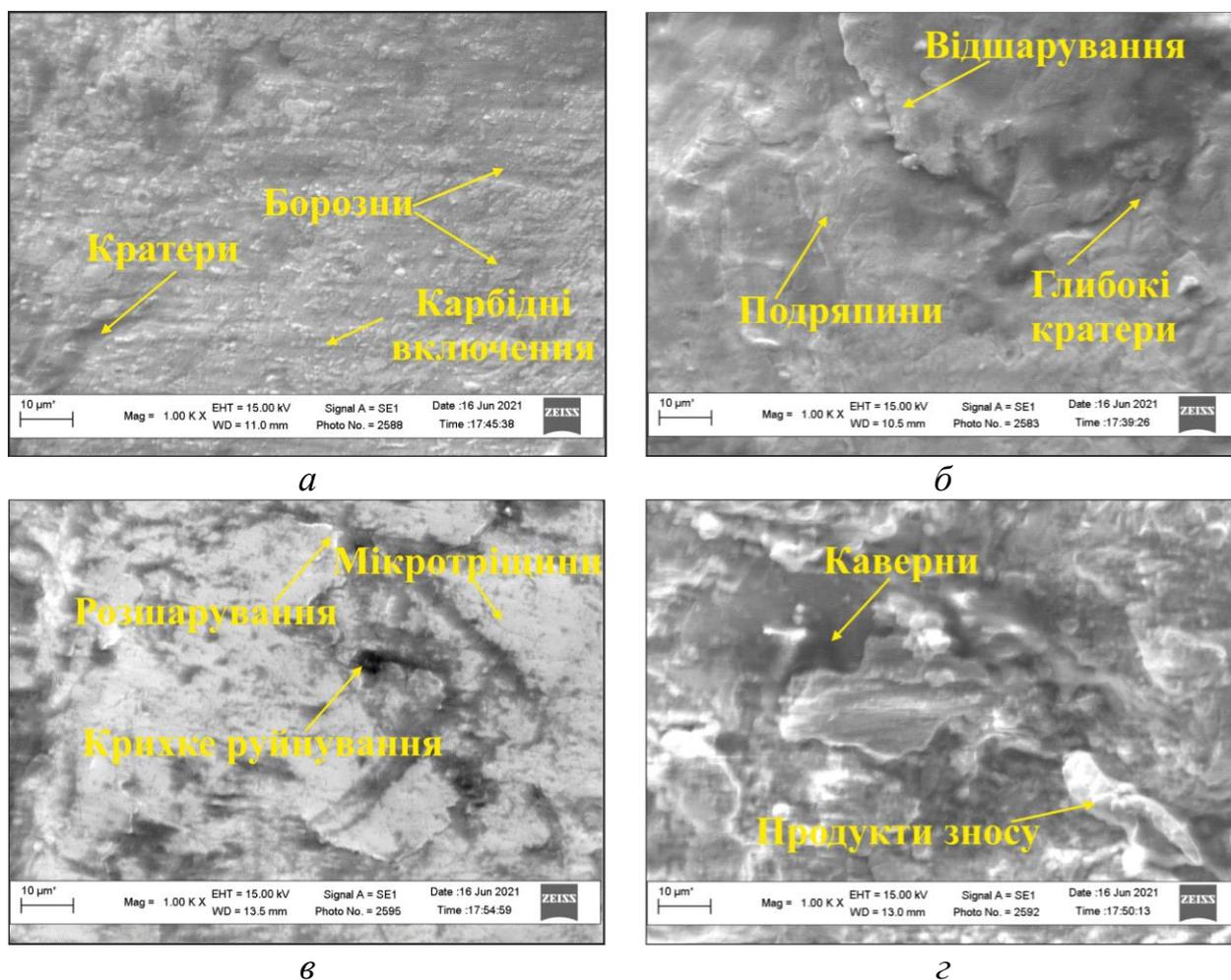


Рисунок 6.5 – Морфологія зношених поверхонь різних матеріалів після випробовувань ударно-абразивну зносотривкість : *а* – сплав 360Г15М6Б6Т3С3Ф; *б* – електродний матеріал марки ОК13МН; *в* – швидкорізальна сталь; *г* – сталь 45

### 6.3 Зносотривкість за умов тертя ковзання по сталевому контртілі

Випробовування за умов тертя ковзання по металевому контртілі було проведено із використанням установки розробленої на основі машини СМЦ-2 (рис. 2.14) за умов, що імітують тертя наплавленого бурового замка по обсадній колоні. Для порівняльного аналізу розробленого матеріалу 360Г15М6Б6Т3С3Ф із серійними було вибрано високохромистий сплав Т-590 та електродні матеріали на основі карбиду вольфраму марки *Lastek 210*. Результати

триботехнічних випробовувань (рис. 6.6) показують, що матеріал на основі  $WC$  (*Lastek 210*) характеризується найвищою зносотривкістю серед усіх досліджених матеріалів. Разом і цим знос сталевго контртіла (яке імітує обсадну колону) у даній парі тертя є найвищим. Ролики, наплавлені високохромистим матеріалом (Т-560) характеризуються дещо вищим зносом порівняно із вольфрамовими, проте знос контртіла та коефіцієнт тертя є нижчим. Використання експериментального сплаву 360Г15М6Б6Т3С3Ф дозволяє забезпечити рівень зносотривкості наплавленого шару практично ідентичний до високохромистого сплаву проте знос сталевго контртіла та коефіцієнт тертя є нижчими практично у 3 рази. Таким чином, використання дослідного сплаву дозволяє забезпечити найменший рівень зносу сталевго контртіла та коефіцієнту тертя серед усіх досліджених сплавів. Високі рівні зношування сталевго контртіла, які спостерігаються у парах із високохромистим та високовольфрамовим сплавами викликані наявністю крупних огранених карбідів  $WC+W_2C$  та  $M_7C_3$ , відповідно. Такі фази виконують роль елементів, що викликають інтенсивне мікрорізання контртіла, у той час як для дослідного сплаву карбідні включення є дисперсними та не мають виразної огранки (рис. 5.39), що мінімізує інтенсивність мікрорізання поверхні сталевго контртіла. Це створює передумови для його використання як матеріалу для наплавлення бурових замків, що забезпечують цілісність обсадної труби у процесі експлуатації.

Результати мікродюрOMETричних досліджень зношених поверхонь, наплавлених сплавом 360Г15М6Б6Т3С3Ф у площині перпендикулярній до зони контакту (рис. 6.7) поблизу поверхні тертя показують наявність помітного градієнту мікротвердості. Зокрема, на відстані до  $\sim 75$  мкм від зони контакту мікротвердість знаходиться на рівні 7–8 ГПа, тоді як на відстані  $\sim 75$ –200 мкм її значення знаходяться в межах 6–7 ГПа. На відстані понад  $\sim 200$  мкм значення мікротвердості знаходяться в межах 4.5–5.5 ГПа, що відповідає твердості після наплавлення у вихідному стані. Такий характер зміни мікротвердості свідчить про проходження деформаційного зміцнення матричної сталевгої фази за механізмом характерним для *TWIP* сталей.

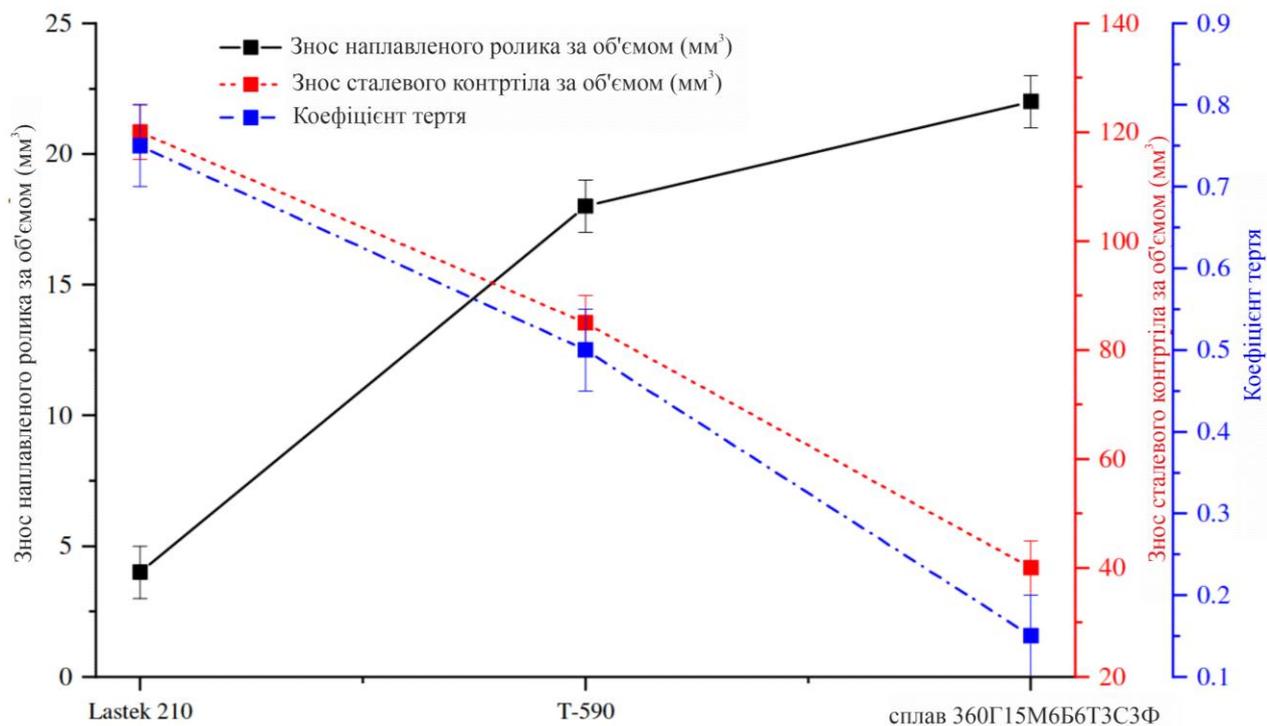


Рисунок 6.6 – Результати триботехнічних випробовувань покриттів наплавлених серійними матеріалами та дослідним сплавом 360Г15М6Б6Т3С3Ф за умов тертя ковзання по сталевому контртілу

Таким чином, у покриттях, наплавлених сплавом 360Г15М6Б6Т3С3Ф має місце експлуатаційне зміцнення у процесі тертя ковзання, яке є позитивним фактором для використання розробленого сплаву у високонавантажених парах тертя.

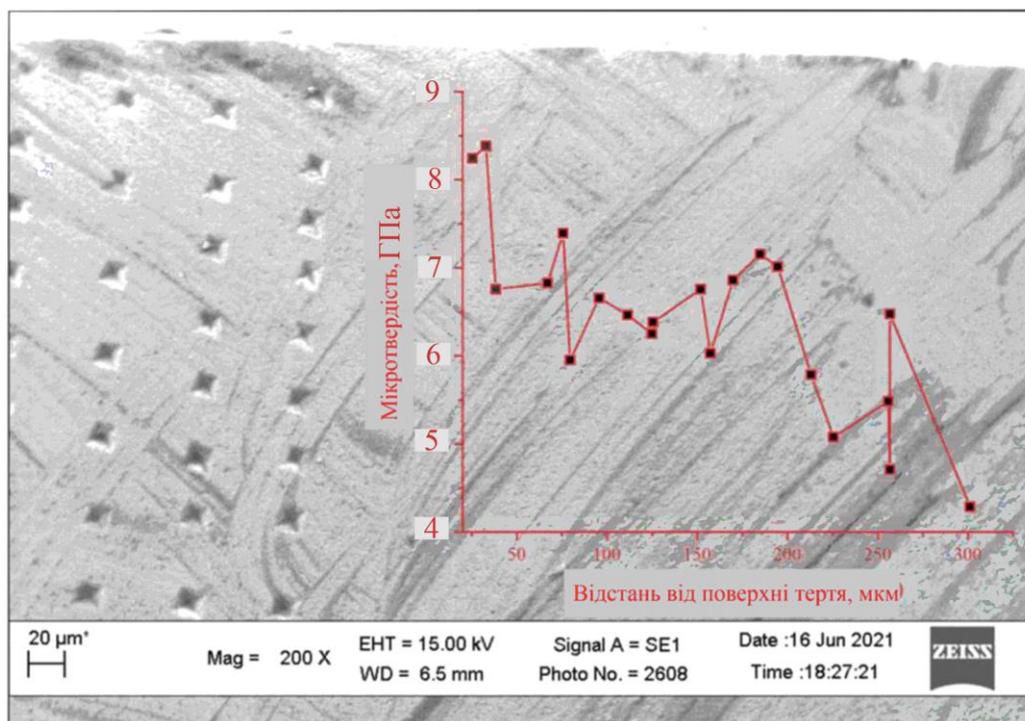


Рисунок 6.7 – Результати вимірювання мікротвердості у площині перпендикулярній до зони контакту після триботехнічних випробовувань поверхневого шару, наплавленого сплавом 360Г15М6Б6Т3С3Ф

#### 6.4 Зносотривкість за умов газоабразивного зношування

Результати триботехнічних випробовувань за умов газоабразивного зношування (аероабразивної ерозії) із використанням відцентрового прискорювача (рис. 2.15) показують, що розроблений сплав 360Г15М6Б6Т3С3Ф характеризується суттєво вищою зносотривкістю за усіх кутів атаки порівняно як із доевтектоїдною сталлю так і порівняно із шарами наплавленими серійними електродами Т-590, що забезпечують у поверхневому шарі високохромистий сплав із твердістю 58–62 *HRC* (рис. 6.8). При цьому, зносотривкість останніх знаходиться на рівні вуглецевої сталі, що свідчить про низьку стійкість високохромистого сплаву за умов динамічних навантажень, які виникають у результаті ударів абразивними частинками. Разом із цим зносотривкість розробленого сплаву 360Г15М6Б6Т3С3Ф зростає по мірі збільшення кута атаки, що свідчить про прояв деформаційного зміцнення.

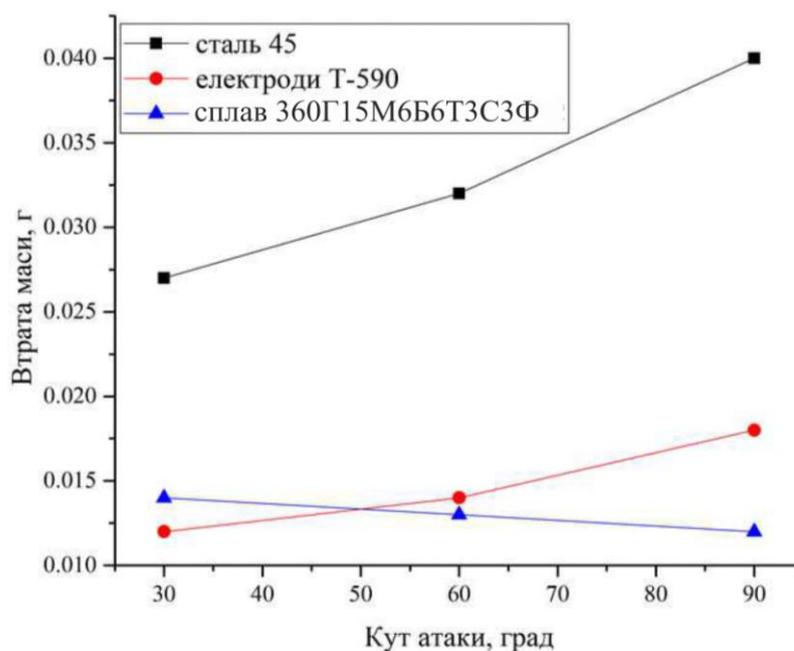


Рисунок 6.8 – Результати триботехнічних випробовувань за умов газоабразивного зношування

Аналіз морфології зношених поверхонь, наплавлених сплавом 360Г15М6Б6Т3С3Ф (рис. 6.9) показує, що за відносно низьких кутів атаки 30° (рис. 6.9, а) та 60° (рис. 6.9, б) на зношених поверхнях спостерігаються риси, які є результатом проходження процесів мікрорізання. За кута атаки 30° кількість таких рисок є суттєво більшою. Для випадку кута атаки 90° (рис. 6.9, в) риси на зношеній поверхні практично відсутні, при цьому на поверхні залишаються карбідні фази, закріплені в аустенітній матриці.

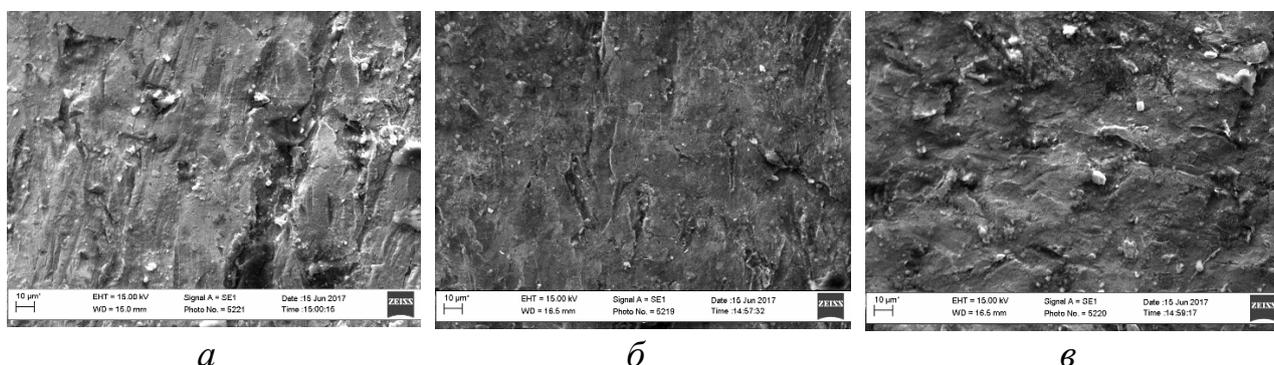


Рисунок 6.9 – Морфологія поверхонь сплаву 360Г15М6Б6Т3С3Ф після випробувань на газоабразивне зношування за різних кутів атаки: а – 30°; б – 60°; в – 90°

## 6.5 Зносотривкість за умов тертя по вільному абразиву

Результати триботехнічних випробовувань за умов тертя по незакріпленому абразиву із використанням установки наведеної на рис. 2.16 показано на рис. 6.11. Для порівняльного аналізу окрім серійних сплавів виробництва (*Castolin Eutectic*) було використано експериментальні сплави із матрицею на основі марганцевого аустеніту, де роль армівних включень виконували тугоплавкі сполуки  $Ti$  ( $TiB_2$  та  $TiC$ ) отримані із реакційних сумішей  $V_4C$  із порошками металів [90,180] (тип 70T16P24Г7C3) та високохромистий сплав із доевтектоїдною структурою (тип 300X10Г10Т4). Мікроструктура шару, наплавленого сплавом 70T16P24Г7C3 (рис. 6.10, а) складається із аустенітної матриці та дисперсних (розмірами до 5 мкм) армівних карбідних та боридних фаз. Слід зазначити, що у наплавлених шарах на основі низьковуглецевої сталі, розміри таких армівних включень є значно більшими (до 60 мкм) [180], що зумовлено значно ширшим інтервалом первинної кристалізації тугоплавких фаз. Мікроструктура шару, наплавленого сплавом 300X10Г10Т4 складається із дендритних кристалів марганцевого аустеніту, легованого  $Cr$ , модифікованого дисперсними включеннями  $TiC$  (рис. 6.10, б). У прошарках між дендритами аустеніту знаходиться пластинчаста евтектика аустеніт+ $M_7C_3$ .

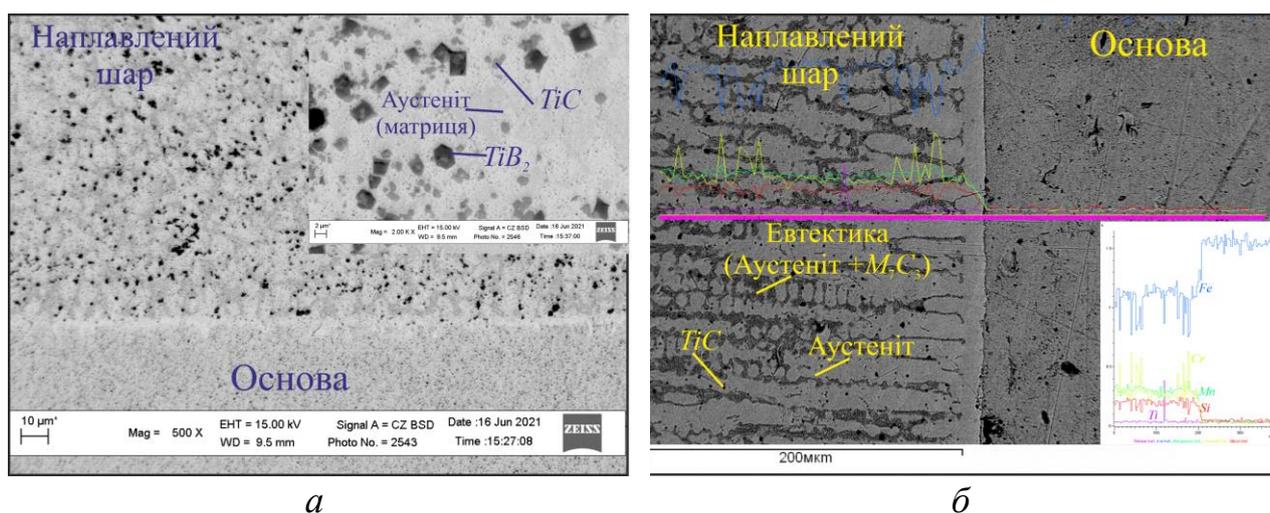


Рисунок 6.10 – Мікроструктури експериментальних високомарганцевих сплавів для наплавлення різного типу : а – 70T16P24Г7C3; б – 300X10Г10Т4

Порівняльний аналіз зносу за умов абразивного зношування (рис. 6.11) показує, що найвищим рівнем зносотривкості характеризуються шари наплавлені вольфрамовим матеріалом *EnDOtec DO\*611x* системи *WC-Ni*, проте використання сплаву 70M24Г13РЗ із боридним зміцненням дозволяє забезпечити рівень зносотривкості лише на ~12 % нижчим ніж для вольфрамового сплаву, що є найвищим показником серед усіх досліджених безвольфрамових матеріалів для наплавлення. Поряд із цим, зносотривкість розробленого сплаву із карбідним зміцненням 360Г15М6Б6Т3С3Ф є вищою порівняно із серійним високохромистим сплавом *EnDOtec DO\*332* та експериментальними висомарганцевими сплавами 70Т16Р24Г7С3 та 300Х10Г10Т4.

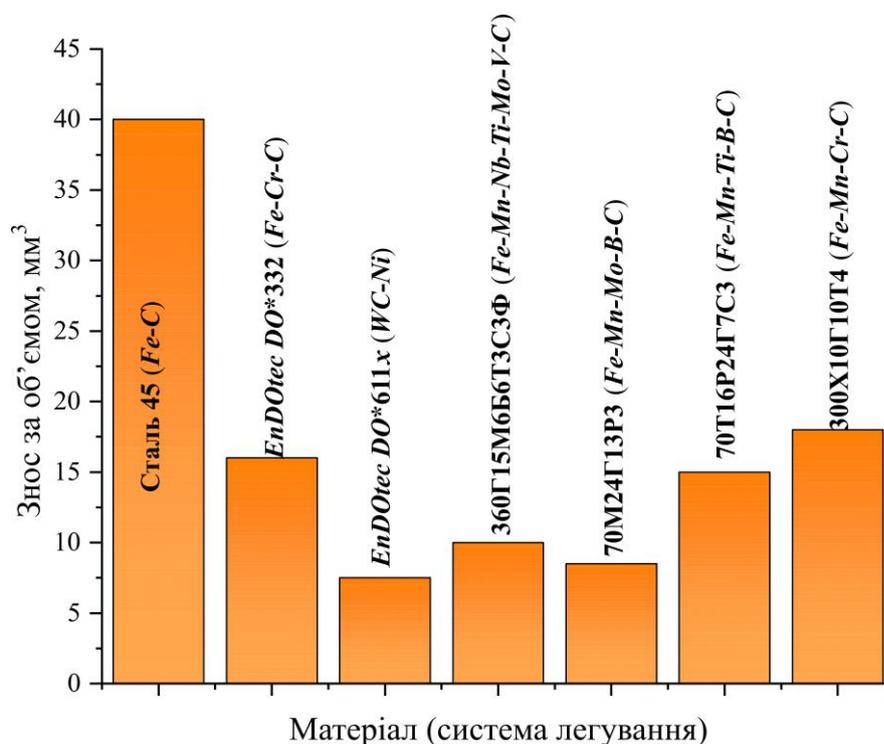


Рисунок 6.11 – Результати триботехнічних випробувань за умов тертя по вільному абразиву

Аналіз морфології зношених поверхонь наплавлених дослідним сплавом 70M24Г13РЗ (рис. 6.12, а) та вольфрамовим сплавом *EnDOtec DO\*611x* (рис. 6.12, б) показує, що висока зносотривкість в обох випадках забезпечується наявністю

масивних (розмірами понад 50 мкм) включень твердих фаз  $Mo_2(Fe_{0.75}Mn_{0.25})B_2$  та  $WC$ , відповідно, які міцно закріплені у металевій матриці та деяких випадках утворюють фрагменти із каркасною будовою [287]. Не зважаючи на загальну схожість механізмів зношування спостерігається значна різниця у характері руйнування самих твердих фаз, зокрема для сплаву 70M24Г13РЗ боридні включення руйнуються за втомним механізмом, тоді як для частинки  $WC$  має місце крихке руйнування, про що свідчить наявність фасеток сколювання у тілі карбідів.

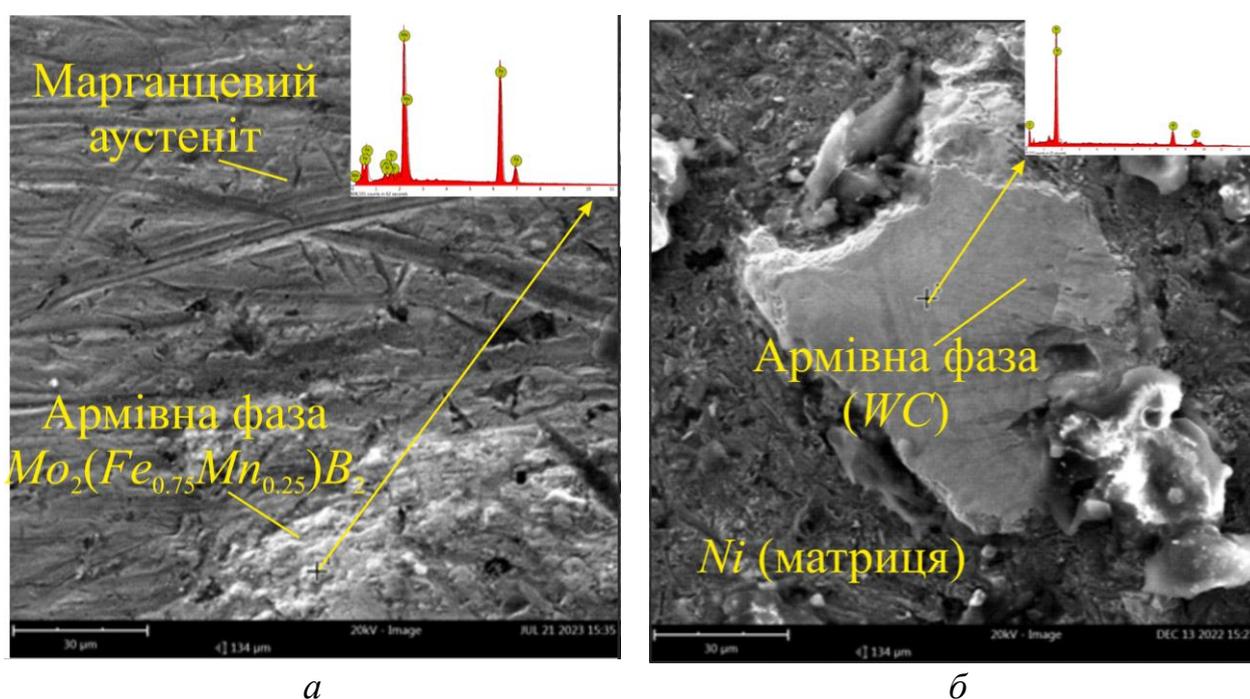


Рисунок 6.12 – Результати аналізу морфології поверхонь наплавлених шарів після триботехнічних випробовувань : *а* – 70M24Г13РЗ; *б* – *EnDOtec DO\*611x*

### 6.6 Міцнісні характеристики сплавів для наплавлення

Для оцінки міцнісних характеристик розроблених сплавів електродний матеріал, що забезпечує склад поверхневого шару типу 360Г15М6Б6Т3С3Ф було використано для зразків із трубних сталей як матеріал для заварювання дефектів із подальшими випробовуваннями на міцність за стандартною методикою. У результаті було отримано зразки для міцнісних випробувань, мікроструктура яких складається із трьох основних зон (рис. 6.13, *а*): основи із вихідною ферито-

перлітною структурою; зони сплавлення, у якій зі сторони наплавленого шару було виявлено кристаліти армованого марганцевого аустеніту дендритної форми напрямлені по нормалі до границі розділу між основним та наплавленим металом; наплавленого шару, що представляє собою марганцевий аустеніт зміцнений дисперсними включеннями комплексних карбідів. Результати металографічних досліджень (рис. 6.13, б) показують, що зона сплавлення характеризується суцільністю, а також відсутністю пор, раковин та тріщин. Також, у структурі наплавленого шару та зоні термічного впливу не було виявлено структур гартування. Таким чином, запропонована технологія дозволяє формувати у поверхневих шарах структуру, яка здатна релаксувати напруження за рахунок відсутності фазових переходів у процесі охолодження після наплавлення [288].

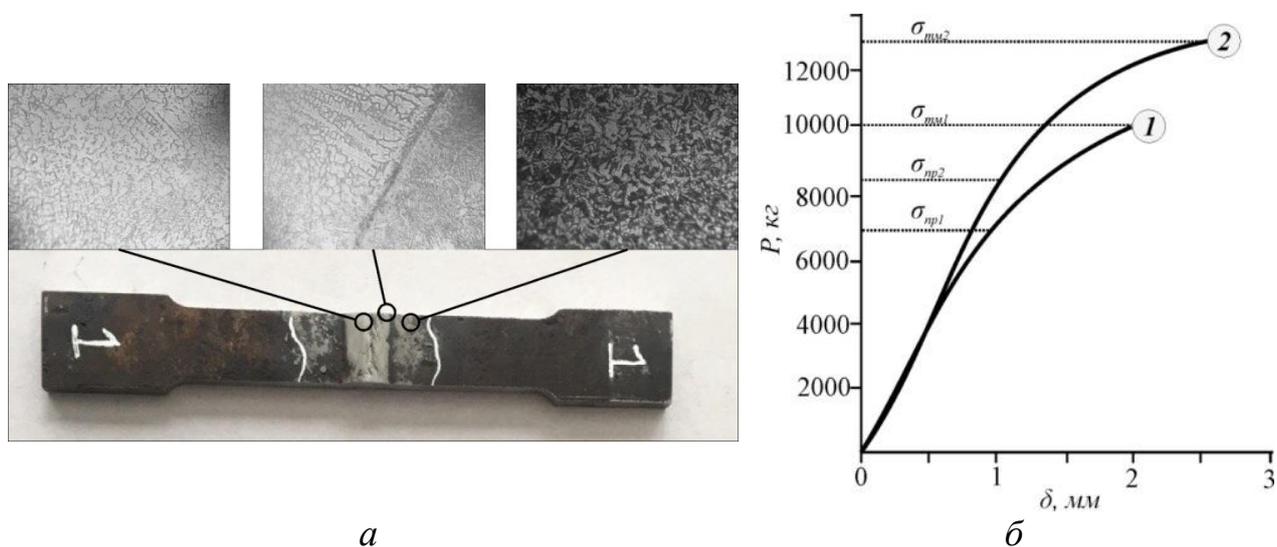


Рисунок 6.13 – Основні структурні зони зразка для досліджень із дефектами звареними порошковим дротом (а) та результати випробовувань на міцність (б)

Результати визначення порівняльної міцності зразків із заплавленими та незаплавленими дефектами (рис. 6.13, а) показують, що заплавлення корозійно-механічних дефектів порошковим електродом призводить до суттєвого росту міцності під час розтягування та підвищення межі пружності. Такий характер підвищення рівня механічних властивостей зумовлений сприятливою матрично-армованою структурою наплавленого шару та бездефектною зоною сплавлення.

Таким чином, усунення втрати металу на зовнішніх поверхнях нафтогазопроводів, викликаних корозійно-механічним руйнуванням може бути успішно реалізовано шляхом електродугового заварювання порошковим дротом, компонентний склад якого дозволяє уникнути структур гартування. Рівень механічних властивостей зразків із заплвленими дефектами є вищим порівняно із вихідним на ~ 30 %. Враховуючи високу продуктивність та низький рівень термічного впливу запропонована технологія може бути реалізована на діючих нафтогазопроводах, що передбачає отримання значного економічного ефекту.

## 6.7 Висновки до розділу 6

1. Встановлено, що сплави системи легування *Fe-Mn-Mo-B-C* спостерігається кореляційна залежність між твердістю виміряною шляхом склерометричних досліджень та абразивною зносотривкістю, зокрема твердість поверхневого шару наплавленого сплавом 70M24Г13Р3 становить ~22.5 ГПа, що перевищує твердість матеріалу основи у 5.6 рази.

2. На основі результатів триботехнічних випробовувань за умов ударно-абразивного зношування було встановлено, що зносотривкість поверхневих шарів наплавлених сплавом 360Г15М6Б6Т3С3Ф є ідентичною до швидкозальної сталі марки Р6М5, незважаючи на те, що твердість наплавленого шару є нижчою на 6 *HRC*. Крім цього, зносотривкість розробленого сплаву є вищою порівняно із сплавом *OK 13MN*, який забезпечує аустенітну структуру наплавленого шару (виробництва *ESAB*, Швеція) у ~3 рази.

3. За результатами триботехнічних випробовувань за умов тертя по металевому контртілу шарів наплавлених сплавом 360Г15М6Б6Т3С3Ф, встановлено, що у процесі тертя відбувається деформаційне зміцнення наплавленого шару на глибину ~ 200 мкм, яке проявляється у підвищенні мікротвердості від 4.5–5.5 ГПа до 6–8 ГПа.

4. У результаті результатів триботехнічних випробовувань за умов газоабразивного зношування встановлено, що за кутів атаки 90° зносотривкість шарів, наплавлених сплавом 360Г15М6Б6Т3С3Ф перевищує зносотривкість високохромистих серійних сплавів Т-560 в 1.4 рази, що забезпечується за рахунок деформаційного зміцнення поверхневого шару.

5. Встановлено, що за умов триботехнічних випробовувань проведених за умов тертя по вільному абразиву було встановлено, що серед досліджених безвольфрамівих сплавів (як серійних так і експериментальних) найвищим рівнем зносотривкості характеризується сплав 70M24Г13Р3, який за зносотривкістю поступається серійному вольфрамовому сплаву системи *WC-Ni* марки *EnDOtec DO\*611x* (виробництва *Castolin Eutectic*, США).

## РОЗДІЛ 7

### ОБЛАСТІ ЗАСТОСУВАННЯ СПЛАВІВ ДЛЯ НАПЛАВЛЕННЯ СИСТЕМ «ВИСОКОМАРГАНЦЕВА СТАЛЬ – ТУГОПЛАВКІ СПОЛУКИ»

#### 7.1 Реставрація робочих поверхонь роторів розмельних аргератів.

Необхідність інтенсифікації робіт із відбудови інфраструктури України у воєнний та повоєнний періоди вимагає застосування широкого спектру обладнання для виготовлення будівельних матеріалів, зокрема закордонного виробництва, призначеного для роботи у складних умовах. До такого обладнання, зокрема, відносяться ударні дробарки серії *PULVOMATIC* (Іспанія) (рис. 7.1, а), призначені для подрібнення широкого спектру матеріалів : гравію, щебеню, бетону і т. п. Основним робочим елементом дробарок є багатосекційний ротор виготовлений із сталі Гадфільда методом литва (рис. 7.1, б).

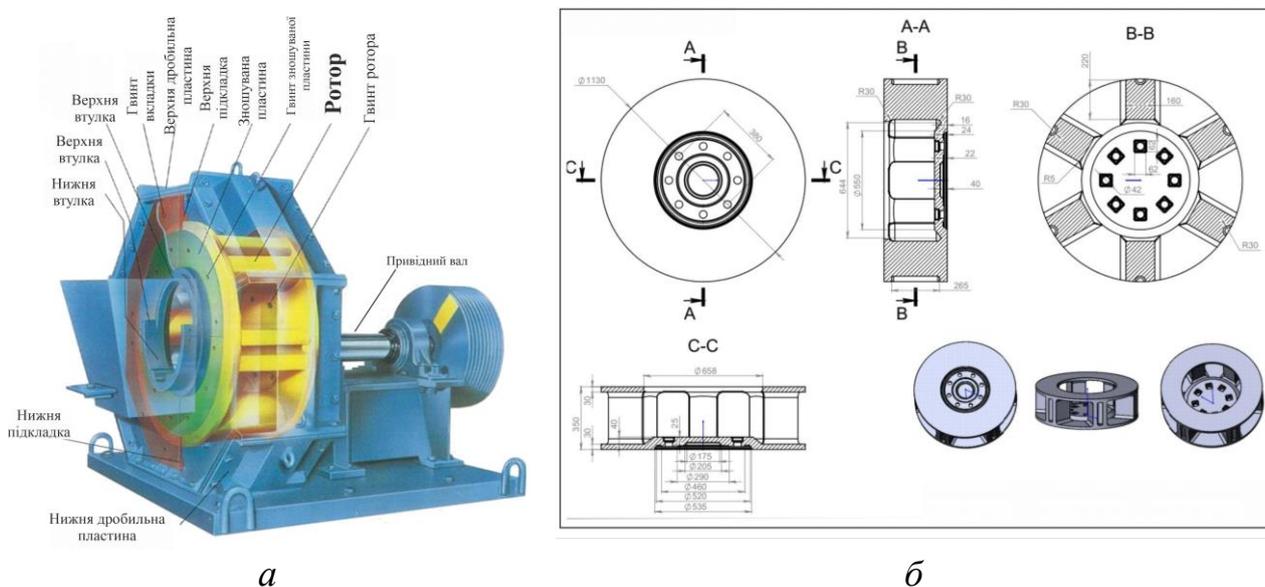


Рисунок 7.1 – Конструкція дробарки серії *PULVOMATIC* (а) та її основного робочого елементу – ротора (б)

Аналіз експлуатації дробарки *PULVOMATIC* моделі 1145 (рис. 7.2, а) за частоти обертання ротора 1500 об/хв під час подрібнення піщано-гравійної суміші із вихідним фракційним складом 25–150 мм (рис. 7.2, б) до щебеню основного кінцевого фракційного складу 5–20 мм (рис. 7.2, в). Середня

продуктивність процесу подрібнення становила ~60 т/год, а період експлуатації понад 300 год. Результати показують, що за даних умов має місце суттєвий знос робочих поверхонь ротора, який призводить до розвитку катастрофічного ударно-абразивного зношування (рис. 7.3), яке є причиною втомного руйнування ротору по ослаблених ділянках та, у свою чергу, виникнення потенційно аварійних ситуацій.



Рисунок 7.2 – Загальний вигляд *PULVOMATIC* 1145 (а), вихідної сировини (б) та готової продукції (в)



Рисунок 7.3 – Характер катастрофічного зносу ротора дробарки *PULVOMATIC* 1145

Зважаючи на те, що вартість нового ротора становить близько 6000 €, а також із урахуванням додаткових витрат пов'язаних із логістикою, забезпечення рентабельності експлуатації даного дробильного обладнання в умовах України потребує більш оптимального підходу. Крім того, матеріальні витрати пов'язані із простоюванням обладнання через ускладнену логістику, особливо в умовах воєнного стану є додатковим фактором, що негативно відображається на рентабельності виробництва. Відповідно до цього, було запропоновано зменшення об'єму сировини, що переробляється із 20 до 15 тис. тон, тобто до умов за яких катастрофічний знос не проявляється. За таких умов знос робочих поверхонь (рис. 7.4, а) дозволяє провести багатократну реставрацію робочих поверхонь методом наплавлення (рис. 7.4, б).



Рисунок 7.4 – Зношені та реставровані секції ротора дробарки *PULVOMATIC* 1145 (а) та загальний вигляд ротора після відновлення геометрії зношених поверхонь (б)

## 7.2 Підвищення зносотривкості замків бурильних труб.

Процес нанесення зносостійких сплавів на з'єднання бурильних труб, відомий як *Hardbanding*, який проводиться переважно за допомогою електродугового наплавлення, з метою збільшення терміну служби бурильної колони. Замки бурильних труб, які працюють у контакті з обсадними колонами, представляють собою пару тертя, яка працює за складних умов, через наявність абразивного середовища та ударних навантажень. Крім того, такі умови експлуатації додатково ускладнюються у випадках використання обважених труб [289], а також за умов, коли свердловина має значні відхилення від вертикалі. Це значно ускладнює вибір матеріалу для *Hardbanding*, оскільки такий матеріал повинен поєднувати власну зносотривкість поряд із забезпеченням низького рівня зношування обсадної колони [290]. Зокрема, досвід використання матеріалів для *Hardbanding* на основі карбідів вольфраму показує, що, незважаючи на їх високу зносотривкість, використання таких наплавлених покриттів призводить до значного зношування обсадних колон. Це спричинено мікроструктурними особливостями нанесеного шару, у якому крупнозернисті огранені частинки *WC* здійснюють інтенсивне мікрорізання матеріалу обсадних труб. Як альтернатива, у роботі [291] запропоновано «дружні до обсадної колони» матеріали для *Hardbanding* на основі сплавів системи легування *Fe-Cr-C*, які знайшли застосування, як продукція компанії *Anrco*, відома під назвою *XT grades*. Недоліки цього типу покриттів є типовими для високохромистих заевтектичних сплавів на основі *Fe*, такі як низька зносоударотривкість та грубозерниста мікроструктура.

Удосконалений підхід до розробки матеріалів для *Hardbanding* запропонований авторами [292] полягає у використанні систем легування, які містять такі карбідоутворюючі елементи як *Ti* та *Nb*. Отримані покриття характеризуються дрібнозернистою мікроструктурою, яка представлена рівномірно розподіленими дисперсними карбідними фазами у матриці із низьковуглецевої сталі. Зносотривкість таких сплавів є вищою порівняно із високохромистими сплавами практично у 4 рази, незважаючи на те, що їх

твердість (53 *HRC*) є відчутно (на 4–6 *HRC*) нижчою. Це свідчить про те, що за умов експлуатації замків бурильних труб твердість поверхневого шару не є ключовим фактором для забезпечення зносотривкості. Отже, забезпечення матрично-армованої структури поверхневого шару є одним із ефективних шляхів забезпечення експлуатаційних характеристик пари тертя «буровий замок – обсадна колона». Таку структуру поверхневого шару можна, зокрема, отримати шляхом розроблення складних систем легування, які містять високолеговані сталі та багатокомпонентні карбіди, як армівну фазу [293] як показано у розділі 5 для сплаву 360Г15М6Б6Т3С3Ф. Крім цього, аустенітні *TWIP* сталі, є перспективними матеріалами для використання як сталева матриця у покриттях для технологій *Hardbanding*, оскільки вони характеризуються зносотривкістю за умов значних питомих навантажень, що виникають під час тертя (розділ 6.3) та, водночас, добре зварюються за широкого діапазону режимів.

Наплавлення замків бурильних труб ЗПК-127 ( $D=127$  мм за ГОСТ Р 50864-96), які було використано для промислових випробувань було проведено на автоматичній установці (рис. 7.5, а), яка містить механізми подачі порошкової стрічки у зону наплавлення та обертач бурової труби, встановленої на упорні ролики. На поверхню зношеного замка бурової труби було нанесено три кільцеві шви (рис. 7.5, б). Оцінка рівня зносу проводилась шляхом візуального огляду перед повторним використанням. Враховуючи високу сумісність аустенітних сталей із високохромистими сплавами, наплавлення було проведено на зношену поверхню із слідами попереднього покриття (високохромистий сплав) на постійному струмі (180 А) зворотної полярності. За результатами експлуатаційних досліджень було встановлено, що відновлення із використанням розробленого сплаву дозволяє забезпечити рівень довговічності практично аналогічний новим буровим замкам.



а

б

Рисунок 7.5 – Загальний вигляд установки для автоматизованого наплавлення замків бурильних труб (а) та замка бурильної труби після відновлення (б)

### 7.3 Підвищення зносотривкості конічних різців гірничих машин

Фрезерні головки гірничих машин у багатьох випадках оснащують конічними різцями, які складаються з сталевого тримача оснащеного твердосплавною вставкою (зазвичай сплави системи  $WC-Co$ ) (рис. 7.6). За умов інтенсивного ударно-абразивного зношування, що виникає під час руйнування твердих порід або вугілля, проблема забезпечення довговічності різців є

надзвичайно актуальною. У деяких випадках конічні різці потребують заміни навіть після кількох годин гірничих робіт [294]. У зв'язку із тенденцією зростанням цін на вольфрамову сировину, такі низькі експлуатаційні умови різці викликають значні додаткові витрати.

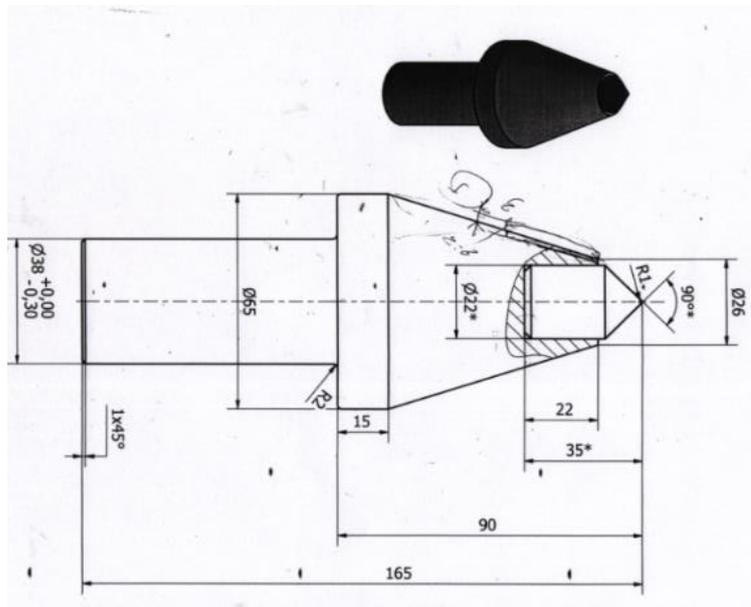


Рисунок 7.6 – Конструкція конічного різця вугільного комбайну

Аналіз останніх досліджень, щодо підвищення експлуатаційних та міцнісних характеристик твердих сплавів на основі WC [295] показує, що на даний час досягнуто практично максимально можливого рівня їх механічних властивостей, шляхом забезпечення дрібнозернистої структури, удосконалення технології спікання, додавання додаткових карбідних компонентів, тощо. Крім цього, матеріали для вставок, придатні для складних умов експлуатації, обмежені лише твердими сплавами системи WC-Co, таких марок як B1, B2, B20, B23, G15 [296,297]. Важливо зазначити, що у багатьох випадках карбідні вставки можуть відколюватись від тримача та потрапляти до робочої зони через низьку стійкість до абразивного зносу циліндричних і конічних поверхонь сталевого тримача. Найбільш широко застосовувані матеріали для виготовлення тримачів є низьколеговані термооброблені сталі марок 40X, 40ХН, 36ХНМ або 35ХГС. Максимальна поверхнева твердість матеріалу тримача знаходиться на рівні ~45 HRC, що не забезпечує достатньої захисту від ударно-абразивного зношування,

особливо у високоабразивних середовищах з високою мікрорізальною здатністю частинок. З цих причин проводяться численні дослідження, спрямовані на технології формування поверхневих шарів з підвищеною твердістю та стійкістю до зносу, включаючи лазерне нанесення, вакуумно-конденсаційне напилення (*PVD*) [298,299], електродугове наплавлення із використанням покритих електродів та порошкових стрічок (*FCAW*) [300,301]. Використання технологій наплавлення має ряд суттєвих переваг, оскільки дозволяє отримати багат шарові покриття із товщиною до 3–5 мм та твердістю 55–65 *HRC*. Разом з цим, найбільш поширені серійні електродні матеріали, що забезпечують структуру заевтектичних високохромистих сплавів із високим вмістом крупнозернистих карбідів типу  $M_7C_3$  не забезпечують достатнього рівня тріщиностійкості за умов ударно-абразивного зношування, характерного для інструментів гірничого обладнання [67,302]. Як перспективний матеріал для зміцнення сталевих тримачів різців гірничих машин шляхом наплавлення було вибрано розроблений сплав 70M24Г13РЗ (табл. 5.2), який забезпечує структуру марганцевого аустеніту, зміцненого тугоплавкими фазами  $Mo_2Fe_{0.75}Mn_{0.25}B_2$  та твердість після наплавлення на рівні 63–65 *HRC*. Для порівняльного аналізу було вибрано різці без наплавлення, виготовлені із термообробленої сталі 35ХГС та різці із поверхнею наплавленою вольфрамовим серійним матеріалом *Capilla HR MAG* (табл. 7.1).

Таблиця 7.1 – Хімічний склад поверхневого шару тримачів різців, вибраних для порівняльного аналізу

Зразок	Хімічний склад, мас. %								Твердість, <i>HRC</i>
	<i>Fe</i>	<i>Mo</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>Si</i>	$W_xC_y$	
Сталь, 35ХГС	решта	0.1	1.2	1	–	0.35	1.2	–	54
<i>Capilla HR MAG</i>	решта	-	–	0.1	–	0.05	0.3	50	55

Для проведення триботехнічних досліджень за умов, що максимально наближені до реальних, різці із наплавленням було випробувано із використанням напівпромислового стану, розробленого у відділі механічної інженерії та транспорту університету науки і технологій AGH (Польща) [300]. Чотири конічні різці кожного типу (рис. 7.7, *a*) було розташовано у модельній фрезі під різними кутами (рис. 7.7, *б*) по відношенню до поверхні монолітного абразивного блоку (рис. 7.7, *в*), що забезпечувало різну інтенсивність взаємодії із абразивом (рис. 7.7). Триботехнічні випробовування було проведено за наступних параметрів : швидкість обертання модельної фрези – 42 об/хв, швидкість різання – 0.05 м/хв, ширина різання – 50 мм, об’єм зношеного абразиву на комплект різців – 0.5 м<sup>3</sup>. Зносотривкість визначали за втратою маси, шляхом зважування різців до та після випробувань із точністю 0.01 г. Наплавлення проводили на конічні поверхні корпусів різців у вигляді кільцевих та поздовжніх паралельних швів поблизу місця закріплення твердосплавної вставки (рис. 7.8).

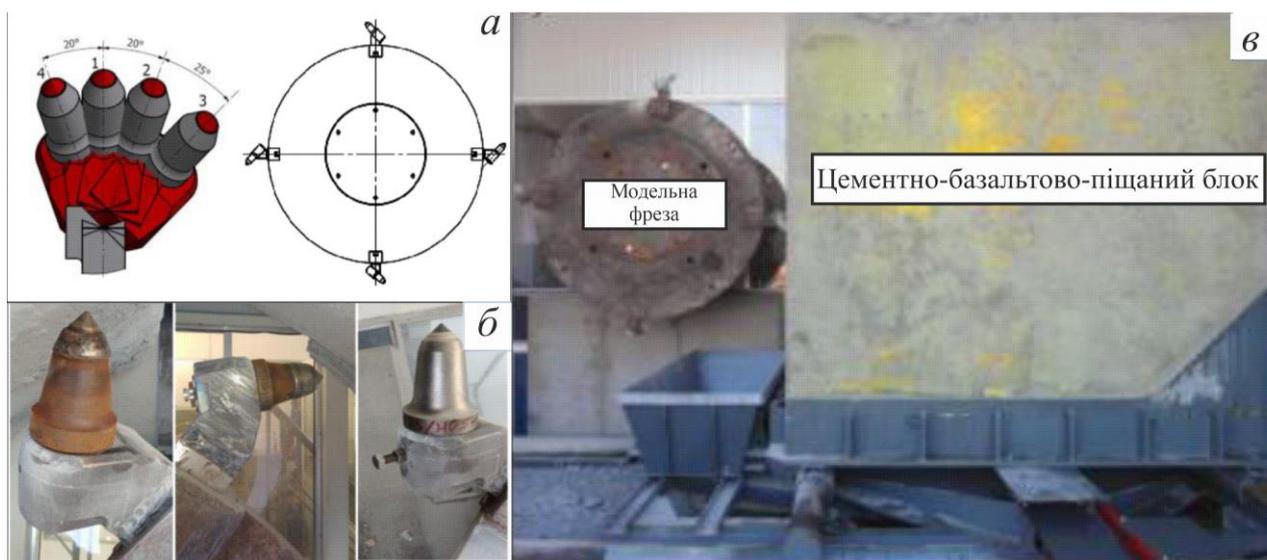


Рисунок 7.7 – Експериментальне дослідження зносотривкості конічних різців гірничих машин : *a* – відносно розміщення конічних різців у модельній фрезі; *б* – загальний вигляд закріплених різців; *в* – загальний вигляд стану для випробувань



Рисунок 7.8 – Загальний вигляд різців, використаних для трибологічних випробовувань

Результати трибологічних випробувань наплавлених та серійних конічних різців (рис. 7.9) показують, що найбільш складні умови взаємодії мають місце для різців закріплених у позиції № 2 (рис. 7.7, а), оскільки вони показують найвищу втрату маси для усіх досліджених матеріалів. Разом і цим, зносотривкість різців, наплавлених розробленим сплавом 70M24Г13P3 є практично у 2.75 та 3.75 рази вищою порівняно із сплавом *Capilla HR MAG* та термообробленою сталлю, відповідно. Варто зазначити, що рівень зносотривкості серійних матеріалів випробовуваних в інших позиціях (№1, №3 та №4) є практично однаковий та, водночас, нижчий на 10–20 % порівняно із різцями, закріпленими у позиції №2. Тоді як, знос сплаву 70M24Г13P3 у позиції №1 є практично ідентичним до зносу у позиції №2. Незважаючи на це, наплавлення сплавом 70M24Г13P3 забезпечує найвищу зносотривкість серед усіх досліджених матеріалів.

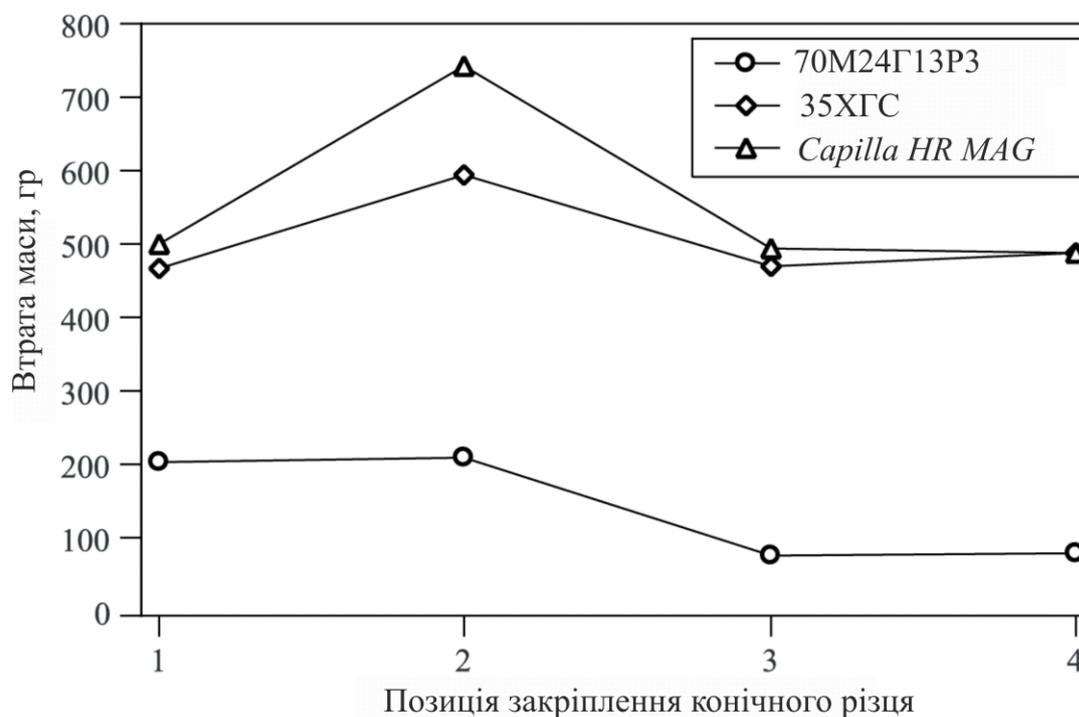


Рисунок 7.9 – Взаємозв’язок між зносотривкістю та позицією закріплення кінцевих різців для різних матеріалів

Таким чином, отримані результати трибологічних досліджень створюють передумови для промислового застосування сплаву 70M24Г13P3 як матеріалу для зміцнення корпусів різців гірничих машин, що працюють за складних умов.

#### 7.4 Підвищення зносотривкості робочих поверхонь дорожніх машин

Необхідність відбудови транспортної інфраструктури України у повоєнний період потребує широкомасштабних дорожньо-ремонтних робіт. Разом з цим, обладнання що використовується для ремонту доріг, зокрема для зняття дорожнього покриття є закордонного виробництва, тому при його інтенсивній експлуатації виникає необхідність імпорту запасних частин. З огляду на це для таких деталей проблема забезпечення їх зносотривкості та відновлення працездатності постає особливо гостро. Яскравим прикладом обладнання для проведення дорожньо-ремонтних робіт, що працює у складних умовах експлуатації є дорожні фрези, які використовуються для зняття непридатного дорожнього покриття. Їх основними робочими елементами є різці,

що закріплюються у різцетримачах на обертовому барабані (рис. 7.10, *a*). Робота різців дорожніх фрез супроводжується сукупним впливом як абразивного так і ударного зношування. Крім того, інтенсивному абразивному зношуванню піддаються різцетримачі та скребки, призначені для вилучення із зони різання фрагментів зруйнованого покриття. У даний час забезпечення високої працездатності різців проводиться у двох основних напрямках <sup>[121]</sup>: оптимізація конструкції та геометрії робочих поверхонь з метою більш ефективного перерозподілу навантаження і забезпечення зносотривкості поверхонь шляхом раціонального підбору матеріалів та використання абразивостійких покриттів. Останній підхід є більш виправданим, оскільки у багатьох випадках різець виходить з ладу не внаслідок зносу твердосплавного озброєння, а через його викришування, яке зумовлене зносом тіла різця, виготовленого, наприклад, зі сталі 35Г2 із твердістю 32 *HRC*. Очевидно, що такий рівень твердості є недостатнім для ефективної протидії абразивному зношуванню, тому у ряді випадків застосовують зносотривке електродугове наплавлення високохромистими електродними матеріалами, які забезпечують рівень твердості 55–58 *HRC*. Однак, у цьому випадку часто спостерігається крихке руйнування, зумовлене низькою тріщиностійкістю тугоплавких сполук хрому – основних зміцнюючих фаз у даних покриттях. Таким чином, виникає необхідність розроблення нових матеріалів для наплавлення із високою ударостійкістю поряд із абразивною зносотривкістю. Таку комбінацію властивостей можна, зокрема, отримати шляхом використання матеріалів для наплавлення на основі високомарганцевих сталей, зміцнених тугоплавкими сполуками. Таким чином, для наплавлення було використано порошкові стрічки, які забезпечують у структурі поверхневого шару розроблений сплав 70M24Г13P3. Наплавлення було проведено по на корпуси різців (по кільцевій траєкторії) та на поверхні скребоків за постійного струму 150–180 А та зворотної полярності. Промислові випробовування проводились на базі КП “Муніципальна дорожня компанія” (м. Івано-Франківськ) із використанням дорожньої фрези *Wirtgen 1000 DC* за умов фрезерування шару асфальтного покриття загальною

площею  $\sim 5000 \text{ м}^2$ . Результати порівняння стандартного та наплавленого різця показали, що знос наплавлених різців є нижчим на 30 % (рис. 7.10, б). Це дозволило рекомендувати наплавлення матеріалу для промислового застосування (Додаток А).



Рисунок 7.10 – Загальний вигляд дорожньої фрези (а) та різців до та після промислових випробувань (б)

### 7.5 Підвищення зносотривкості робочих поверхонь землерийної техніки

Основним матеріалом для виготовлення зубів екскаваторної техніки є лита високомарганцева сталь марки 110Г13Л (сталь Гадфільда), її склад та умови отримання (за однакових умов експлуатації) відіграють важливе значення. Таким чином, розроблений сплав 70М24Г13РЗ, який характеризується наявністю у структурі марганцевого аустеніту – основної структурної складової сталей Гадфільда, дає можливість забезпечення високу сумісність основного та наплавленого матеріалу. Важливим технологічним фактором під час наплавлення зубів екскаваторів є вибір площини наплавлення та способу накладання наплавлених швів. Зокрема, за результатами [303] показано що зношування по верхній та нижній площині проходить нерівномірно (рис. 7.11, а) а кінетика зношування має лінійний характер (рис. 7.11, б). За результатами аналізу вибору оптимальної площини для наплавлення зубів екскаваторів із використанням електродів Т-590 було встановлено, що за одночасного наплавлення по внутрішній та зовнішніх площинах (рис. 7.11, в) процес

зношування відбувається порівняно повільно, однак при цьому має місце значне затуплювання кута, яке вимагає збільшення зусилля екскавації та відповідно знижує його продуктивність. У зубів наплавлених лише по внутрішній площині (рис. 7.11, *з*) високий рівень затуплення зберігається, а зношування проходить більш інтенсивно. Зуби, наплавлені по верхній площині мають найменшу інтенсивність зношування, оскільки відбувається явище їх самозаточування.

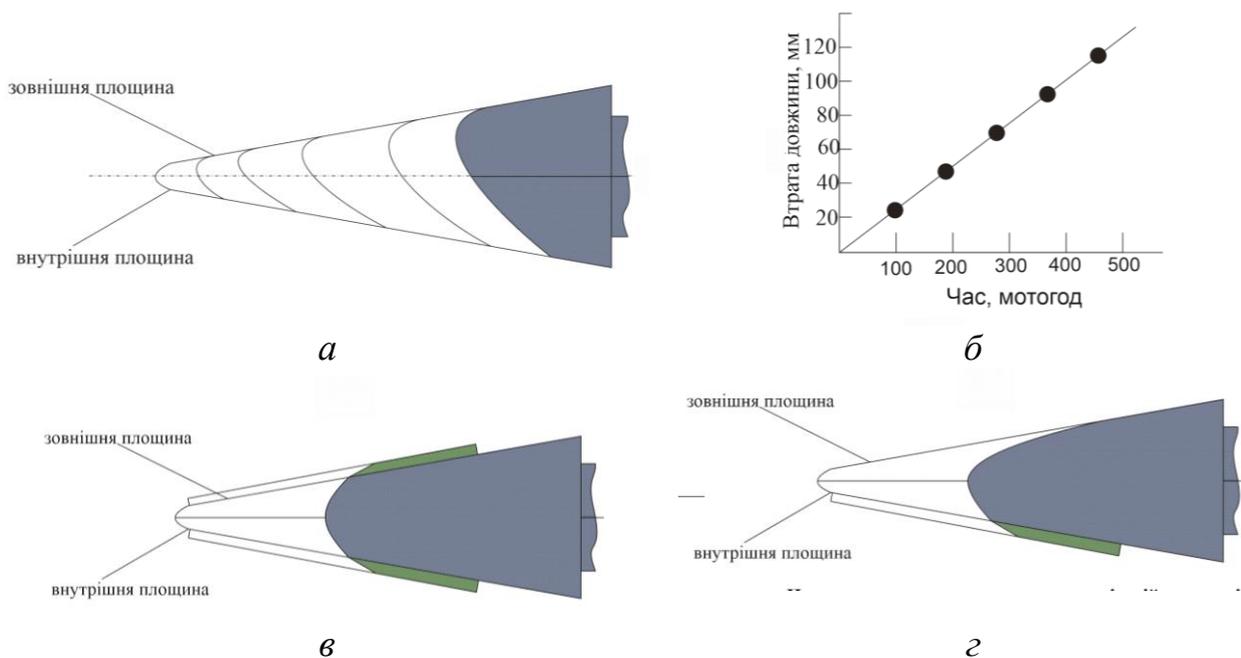


Рисунок 7.11 – Аналіз зношування зубів екскаватора та способів їх зміцнення наплавленням [303]: *а* – характер зношування по зовнішній та внутрішній площинах; *б* – кінетика зношування; *в* – наплавлення по двох площинах; *з* – наплавлення по внутрішній площині

За даними виробника електродних матеріалів *KOBELCO* за умов високого рівня інтенсивного зносу зубів екскаваторів рекомендується використовувати багат шарове наплавлення із використанням підшару із аустенітної нікелевої сталі, аустенітної марганцевої сталі та нанесення зносотривкого матеріалу на робочі поверхні (рис. 7.12, *а*) або використання вставок із матеріалу аналогічного матеріалу зубів приварених до зношених поверхонь із використанням комбінації аустенітних нікелевої та марганцевих сталей та зносотривкого матеріалу (рис. 7.12, *б*). У випадках помірного рівня зносу рекомендується використовувати

наплавлення зношених поверхонь електродними матеріалами, які забезпечують структуру близьку до основного матеріалу (110Г13Л) та наступне накладання перехресних швів із використанням зносотривкого матеріалу (рис. 7.12, в).

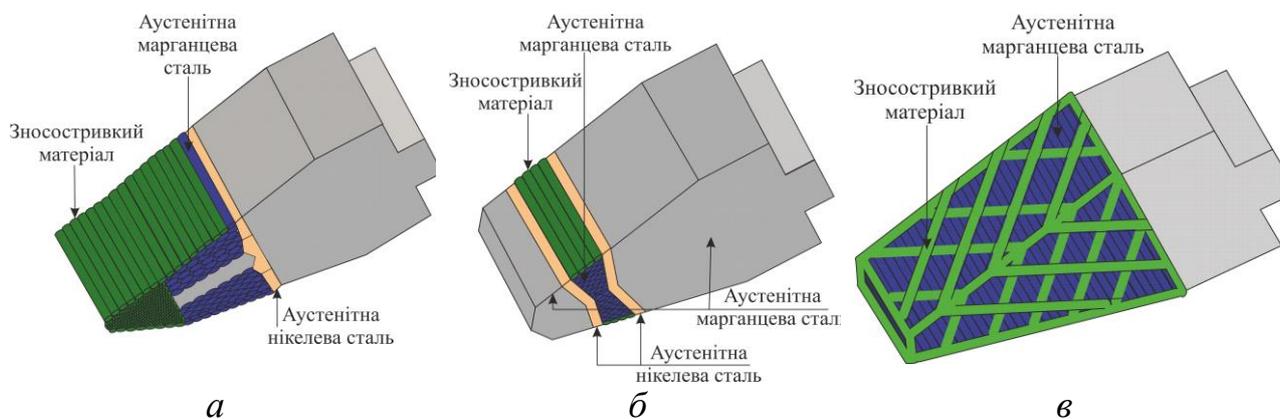


Рисунок 7.12 – Рекомендовані схеми відновлення працездатності зубів екскаваторів за даними компанії *KOBELCO*: *а* – багатошарове наплавлення шляхом комбінації різних матеріалів; *б* – приварювання вставки; *в* – наплавлення із використанням аустенітної сталі та зносотривкого матеріалу

Таким чином, для промислової апробації із урахуванням рекомендацій [303] та компанії *KOBELCO* реставрація зубів екскаватора *JCB* проводилась за двома схемами : лише по внутрішній, а також по внутрішній і зовнішній поверхні (рис. 7.13, *а*) із перехресним накладанням швів зносотривкого матеріалу (рис. 7.13, *б*). Для створення підшару із аустенітної сталі було використано електроди *Lastek- 22* (Бельгія), а для нанесення перехресних зносотривких шарів розроблені порошкові стрічки, що забезпечують у поверхневому шарі розроблений сплав 70М24Г13РЗ. Результати промислових випробувань за умов роботи екскаватора у середовищі ґрунту середньої абразивності (піщано-гравійна суміш) показують що зносотривкість наплавлених зубів є вищою порівняно із серійними у 1.33 та 1.23 рази при напавленні по двох площинах та лише по внутрішній площині, відповідно (рис. 7.13). Таким чином, за результатами проведених промислових випробувань наплавлення за схемами (рис. 7.11, *в* та рис. 7.12, *з*) було рекомендовано для промислового впровадження (Додаток А).



Рисунок 7.13 – Загальний вигляд відновлених зубів екскаватора *JCB* шляхом наплавлення за різними схемами сплавом 70M24Г13P3

#### 7.6 Ремонт робочих поверхонь автотягачного пристрою рухомого складу залізничного транспорту

Робочі поверхні автотягачного пристрою залізничного транспорту піддається комплексному зношуванню як внаслідок динамічних навантажень під час з'єднання вагонів так і у процесі тертя під час руху поїздів. Відповідно до СТП 04-015:2018 «Рухомий склад залізниць України. Автотягачний пристрій. Правила ремонту і обслуговування». Технічне обслуговування корпусу автотягачного пристрою (рис. 7.14, *а*) включає у себе відновлення геометрії робочих поверхонь (рис. 7.14, *б*) наплавлення ударної стінки зіву, тягової поверхні великого зуба та ударної поверхні великого зуба. Вимогами стандарту передбачено наплавлення матеріалами, що забезпечують твердість 240–300 *HВ* для вантажних вагонів та твердість  $\leq 450$  *HВ* пасажирських та рефрижераторних вагонів.

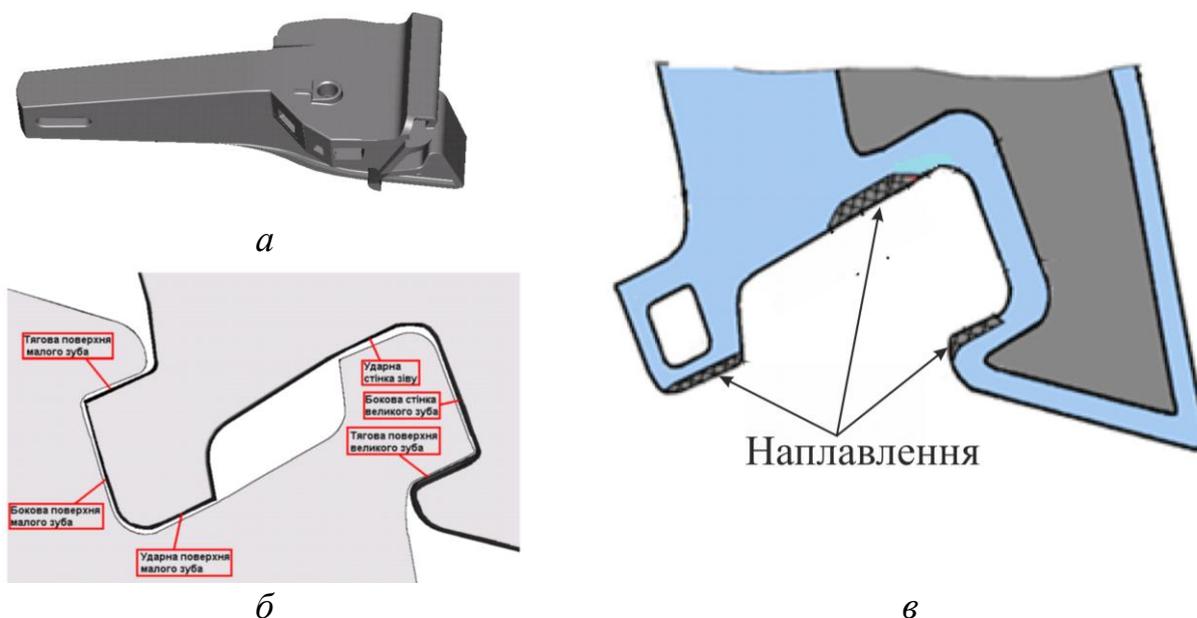


Рисунок 7.14 – Робочі поверхні автозчепу: *а* – загальний вигляд корпусу автозчепу; *б* – робочі поверхні автозчепу; *в* – поверхні що наплавляються у процесі ремонту.

Із метою промислової апробації розроблених матеріалів для наплавлення було проведено реставрацію геометрії шляхом нанесення зносотривкого сплаву 360Г15М6Б6Т3С3Ф на тягові поверхні великого (рис. 7.15, *а,б*) та малого зуба (рис. 7.15, *в*) автозчепу СА–3. За результатами промислових випробовувань проведених на базі АТ «Івано-Франківський локомотиворемонтний завод», шляхом вимірювання геометричних розмірів із використанням стандартних шаблонів (892р, 893р та 884р) у процесі експлуатації автозчепу показали, що використання розробленого сплаву для наплавлення дозволяє підвищити зносотривкість робочих поверхонь у 1.2–1.3 рази порівняно поверхневими шарами, наплавленими серійними електродними матеріалами ВЕЛТЕК-Н490 ТУУ 28.7-31749248–001–2002 (Україна), які забезпечують твердість поверхневого шару 44–55 *HRC*. Це дозволило рекомендувати електродні матеріали що забезпечують у поверхневому шарі сплав 360Г15М6Б6Т3С3Ф для промислового застосування (Додаток А).

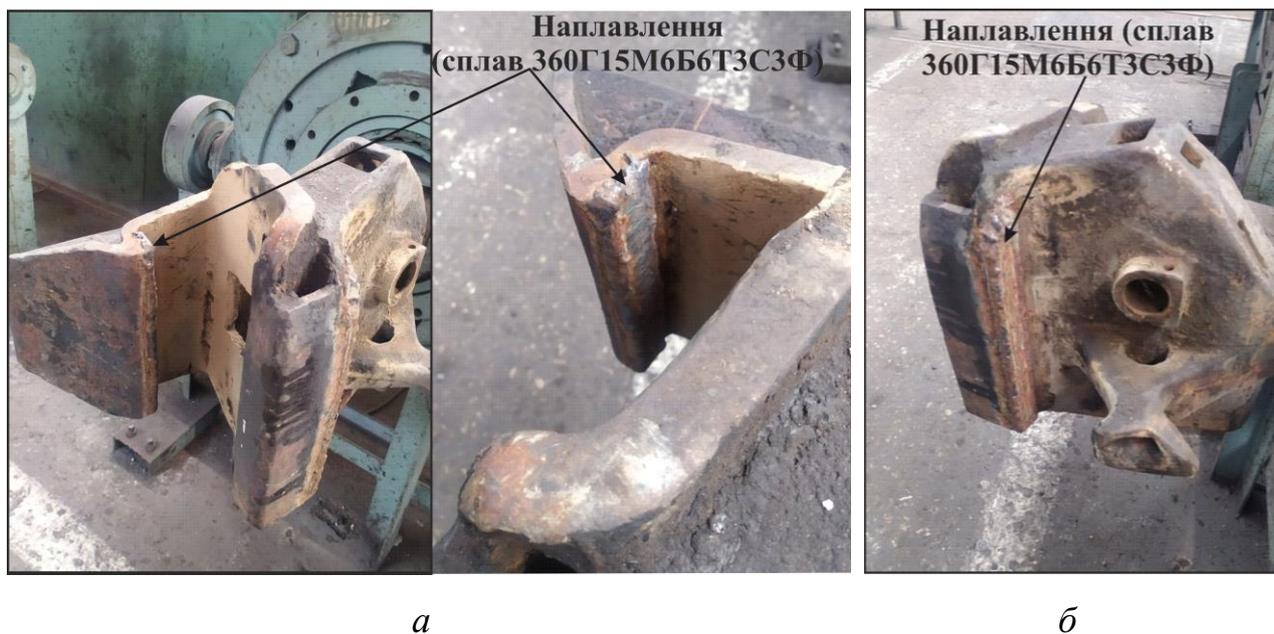


Рисунок 7.15 – Робочі поверхні автозчепу: *а* – загальний вигляд корпусу автозчепу; *б* – робочі поверхні автозчепу; *в* – поверхні що наплавляються у процесі ремонту

#### 7.7 Підвищення балістичної стійкості сталевих бронепластин для захисту особового складу

З моменту повномасштабного вторгнення Росії в Україну проблема забезпечення особового складу засобами захисту постає особливо гостро. Одним із затребуваних засобів захисту є сталеві бронепластини, які, незважаючи на високу масу є достатньо поширеними за умов обмежених постачань військової допомоги. Серед найбільш поширених матеріалів для виготовлення бронепластин є сталі закордонних брендів таких як *Hardox®* та *Armoх®* (*SSAB*, Швеція), які призначені для забезпечення високої стійкості проти балістичних ударів. Разом з цим властивості таких сталей, що представлені на ринку України не завжди відповідають рівню необхідних властивостей. Зокрема балістичні випробовування бронепластин із сталі *Armoх® 440T*, (рис. 7.16, *а*) товщиною 6 мм, проведені відповідно до ДСТУ 8782:2018 із використанням гвинтівки СВД та вражаючим елементом у вигляді легкої кулі зі сталевим нетермомозміцненим осердям із відстані 10 м та швидкості  $830 \pm 15$  м/с показали, що за таких умов спостерігається наскрізне пробиття пластини (рис. 7.16, *б*).



а

б

Рисунок 7.16 – Результати балістичних випробувань бронепластини із сталі *ArmoX*® 440T : а – загальний вигляд бронепластини після балістичних випробувань; б – отвір від кулі із передньої та тильної сторони

Для підвищення балістичної стійкості бронепластин із *ArmoX*® 440T було проведено одношарове наплавлення товщиною ~3 мм із використанням серійних електродних матеріалів Т-620 (Е-320Х23С2ГТР-Т-620-3-НГ, ТУУ 28.7-305.19182.001-2002, виробництво ТОВ "СУМИ-ЕЛЕКТРОД") та розробленого сплаву 70М24Г13Р3. З метою проведення порівняльного аналізу сплав 70М24Г13Р3 було напавлено на верхню фронтальну площину бронепластини (рис. 7.17, а), а серійний матеріал Т620 – на нижню. Аналіз пластины після балістичних випробувань (рис. 7.17, б) показує, що наскрізного пробиття не спостерігається для обох матеріалів, проте на тильній стороні в області що відповідає шару, напавленого електродами Т-620, в усіх випадках спостерігаються сліди руйнування у вигляді часткового відколювання матеріалу (рис. 7.17, в), тоді як в області, що відповідає напавленню розробленим сплавом 70М24Г13Р3 видимих слідів деформації або руйнування не спостерігається.

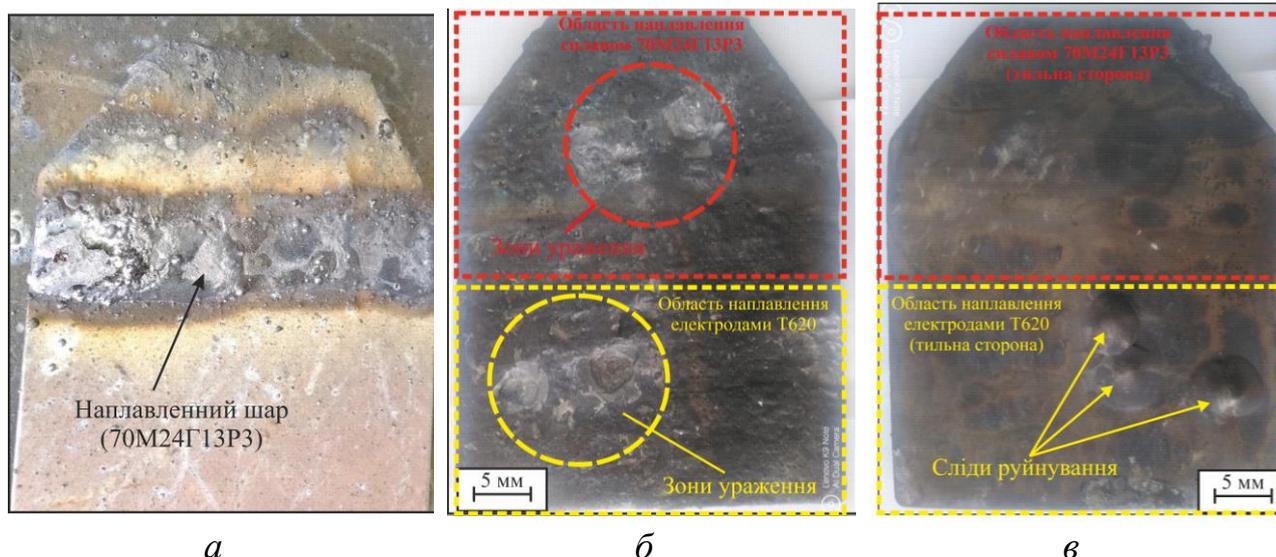


Рисунок 7.17 – Результати балістичних випробовувань бронепластин із сталі *Armoх*® 440T після наплавлення: *а* – процес наплавлення; *б* – фронтальна сторона пластини після випробовувань; *в* – тильна сторона пластини після випробовувань

Таким чином за результатами випробувань видно, що розроблений сплав 70M24Г13Р3 може бути рекомендований для підвищення рівня балістичної стійкості спеціальних сталей, а також, в окремих випадках, виготовляти бронепластини із якісних конструкційних вуглецевих сталей із подальшим наплавленням зносоударотривкого шару.

## 7.8 Висновки до розділу 7

1. За результатами промислових випробувань використання електродних матеріалів, що забезпечують тип наплавленого шару 360Г15М6Б6Т3С3Ф дозволило провести реставрацію геометрії робочих поверхонь роторів розмельних агрегатів *PULVOMATIC* моделі 1145 із виробництва щебню із забезпеченням ресурсу на рівні 75 % від серійних.

2. Технологію зносотривкого наплавлення розробленим сплавом 360Г15М6Б6Т3С3Ф було застосовано для відновлення замків бурових труб марки ЗПК-127 ( $D=127$  за ГОСТ Р 50864-96), що дозволило забезпечити рівень довговічності практично аналогічний серійним.

3. Конічні різці із корпусами, наплавленими розробленим сплавом 70М24Г13Р3 за результатами напівпромислових випробувань під час фрезерування блоку із піщано-базальтової суміші показали зносотривкість вищу ніж для вольфрамового сплавів марки *Capilla HR MAG* у 2.75–3.75 рази, залежно від позиції закріплення різця на модельній фрезі.

4. Розроблений сплав 70М24Г13Р3 було використано для зміцнення різців та скребків дорожньої фрези *Wirtgen 1000 DC*, що дозволило підвищити їх довговічність на 30 % порівняно із серійними.

5. Наплавлення розробленим сплавом 70М24Г13Р3 на робочі поверхні зубів екскаватора *JCB* за різними схемами дозволило підвищити їх довговічність в 1.23–1.33 рази, порівняно із серійними, виготовленими із сталі 110Г13Л.

6. Результати апробації наплавлення робочих поверхонь автозчепу СА-3 розробленим сплавом 360Г15М6Б6Т3С3Ф показали, що їх довговічність є вищою порівняно із наплавленими серійними електродними матеріалами ВЕЛТЕК-Н490 ТУУ 28.7-31749248–001–2002 в 1.2–1.3 рази.

7. Встановлено, що використання розробленого сплаву 70М24Г13Р3 для наплавлення фронтальних поверхонь бронепластин із захисту особового складу, виготовлених із сталі *Armoх® 440T* дозволяє підвищити рівень їх балістичної стійкості, відповідно до 4-того класу захисту.

## ВИСНОВКИ

На основі досліджень проведених у дисертаційній роботі вирішено важливу науково-практичну проблему із забезпечення зносоударотривкості робочих поверхонь сталевих деталей для ряду галузей промисловості, шляхом використання електродугового наплавлення розробленими порошковими електродними матеріалами. Запропоновано концепцію розроблення зносоударотривких сплавів, яка базується на цілеспрямованому пошуку концентраційно-температурних інтервалів, у яких стабільною є двофазова структура: марганцевий аустеніт+тугоплавка сполука. Її реалізацію здійснено із використанням системного підходу, що включав використання сучасних програмних засобів для дизайну сплавів, які базуються на загальновизнаних теоріях, у поєднанні із експериментальними методами із визначення мікроструктури, фазового складу та властивостей. Узагальнення отриманих результатів наведено у висновках.

1. Показано, що запропоновані моделі кристалічної структури легованого аустеніту різного формульного складу вигляді надграток із атиферомагнітним упорядкуванням, отримані за результатами експериментальних досліджень, проведених методами *XRD* та мессбауєрівської спектроскопії дозволяють прогнозувати термодинамічні та механічні властивості із високою точністю. Зокрема, використання моделі марганцевого аустеніту, яка відповідає формульному складу  $C_1Fe_{24}Mn_8$  дозволило теоретично визначити фізико-механічні властивості в рамках *DFT* із високою відповідністю до експериментальних даних, а також прогнозувати концентраційну залежність енергії дефектів запакування, як ключову характеристику, що визначає здатність аустенітної фази до деформаційного зміцнення.

2. Шляхом системного теоретичного аналізу 15-ти карбідних фаз із структурою *NaCl* та еквімолярним вмістом металевих компонентів, що відносяться до системи *Ti-Nb-Mo-V-C* із використанням методики *VCA* було встановлено, що найбільш оптимальним поєднанням механічних характеристик (модулів пружності, твердості, тріщиностійкості та пластичності) поряд із

високою стабільністю, характеризується твердий розчин  $(Nb,Ti,Mo)C$ , що робить його перспективним для зміцнення покриттів на основі високомарганцевих сталей. Результати моделювання розчинення  $Mn$  в потрійному бориді  $Mo_2FeB_2$  із використанням комбінації методів  $CE$  та  $VCA$  показали наявність стабільних твердих розчинів  $Mo_2(Fe_{1-x},Mn_x)B_2$ , мікротвердість яких зростає від 23 до 24.5 ГПа при збільшенні вмісту розчиненого  $Mn$  від  $x = 0$  до  $x = 0.8$ . Таким чином, дані тверді розчини можуть формуватись *in-situ* із розплаву високомарганцевої сталі та виконувати роль армівних фаз.

3. Встановлено (із використанням розрахунків рамках  $DFT$ ) термодинамічні параметри  $CEF$  моделей фаз, які визначають розчинність  $Mn$  в карбідних фазах  $Nb$ ,  $Ti$ ,  $V$ ,  $Mo$  (просторова група  $Fm-3m$ ) та у потрійному бориді  $Mo_2FeB_2$  (просторова група  $P4/mbm$ ). Крім цього, із використанням запропонованого емпіричного параметру ( $\delta\mu=+22905$  Дж/моль) було встановлено енергії формування фаз  $Mo_2FeB_2$  (-53830 Дж/моль) та  $Mo_2MnB_2$  (-44698 Дж/моль), а також температурні залежності їх енергій Гіббса. Отримані дані було інтегровано у розроблену базу даних термодинамічних функцій (формат  $TDB$ ) та побудовано політермічні січення (із використанням програми *Thermo-Calc 2022*), які відповідають системам легування  $Fe-Ti-Mo-Nb-V-Mn-C-Si$  та  $Fe-Mo-Mn-B-C$  та дозволяють проводити раціональний вибір елементного вмісту сплавів для наплавлення, відповідно до заданого фазового складу – «марганцевий аустеніт +тугоплавка сполука».

4. Показано, що за умов, які відповідають термічному циклу наплавлення порошковими стрічками, що забезпечують у структурі поверхневого шару однофазову структуру марганцевого аустеніту, додаткове легування  $Si$  у кількості 4 мас. % покращує технологічні властивості розплаву за рахунок зниження його в'язкості та покращення умов розтікання, а також збільшення тривалості інкубаційного періоду виділення цементиту на 3–4 порядки.

5. За результатами експериментального та теоретичного дослідження структури та фазового складу наплавлених шарів систем «високомарганцева сталь–простий карбід» встановлено, що для систем «високомарганцева сталь –

$NbC(TiC)$ » під час первинної кристалізації у процесі наплавлення формуються дисперсні (розмірами 2–4 мкм) армівні карбідні фази кубоїдної морфології, які рівномірно розподілені в аустенітній матриці, забезпечуючи поєднання деформаційного та дисперсійного зміцнення. У системах «високомарганцева сталь– $VC(Mo_2C)$ » карбідна фаза виділяється у вигляді тонких прошарків по границях зерен, що є несприятливим для забезпечення деформаційного зміцнення, оскільки аустенітна фаза замикається карбідним каркасом у мікрооб'ємах, чим ускладнюється її пластична деформація.

6. Встановлено, що у наплавлених шарах на основі  $Fe$ , зміцнених карбідними фазами із структурою  $NaCl$  системи  $Ti-Nb-Mo-V-C$ , взятих в еквімолярних кількостях найбільш оптимальним є легування одночасно карбідами  $NbC$   $TiC$  та  $Mo_2C$ , оскільки воно дозволяє отримати у структурі стабільний твердий розчин формульного складу близького до  $(Nb_{0.3}Ti_{0.3}Mo_{0.3})C$ , який формується під час первинної кристалізації у вигляді карбідних фаз із ограненою формою та розмірами до 10 мкм. Таким чином, співставлення результатів аналізу формування фазового складу та структури у системах «високомарганцева сталь – простий карбід» та « $Fe$  – складний карбід», дозволило розробити електродний матеріал складу 360Г15М6Б6Т3С3Ф, який забезпечує структуру поверхневого шару, у якому роль матриці виконує марганцевий аустеніт, а роль армівних включень твердий розчин  $(Nb_{0.3}Ti_{0.3}Mo_{0.3})C$  у кількості ~20 об. %. Така структура забезпечує твердість після наплавлення ~47 HRC, а після деформаційного зміцнення ~57 HRC.

7. Встановлено, що серед сплавів для наплавлення системи легування  $Fe-Mn-Mo-V-C$ , найбільш оптимальним є сплав складу 70М24Г13Р3, який забезпечує заевтектичну структуру, що містить марганцевий аустеніт (у складі евтектики) та масивні (розмірами до 30 мкм) армівні фази твердого розчину  $Mo_2(Fe_{0.75}Mn_{0.25})B_2$  у кількості ~30 об. %. Мікротвердість армівних фаз становить ~23 ГПа, а макротвердість наплавленого шару знаходиться в межах 63–65 HRC.

8. Для об'єктивної оцінки рівня абразивної зносотривкості було розроблено нові та удосконалено існуючі методи проведення триботехнічних випробовувань

за умов тертя по незакріпленому абразиву (патенти України 139773, 126751, 122254, 119278), склерометричних досліджень (патент України 125009), газоабразивного зношування (патент України на винахід 122253) та способів вимірювання зносу (патент України на винахід 116674). Із використанням даних методик було встановлено, що зносотривкість розроблених матеріалів, які забезпечують тип наплавленого сплаву 360Г15М6Б6Т3С3Ф за умов газоабразивного зношування та кутів атаки 90° є вищою порівняно із шарами наплавленими серійними електродами Т-590 в ~1.4 рази, а за умов ударно-абразивного зношування його зносотривкість є вищою порівняно із поверхнями, наплавленими серійними електродами ОК13МN практично у 3 рази. Поверхні наплавлені сплавом 70М24Г13Р3 за умов тертя по незакріпленому абразиву характеризуються зносотривкістю у ~2 рази вищою порівняно із серійним сплавом високохромистим сплавом *EnDOtec DO\*332* та лише на ~12 % нижчою порівняно із вольфрамовим сплавом системи *WC-Ni* (*EnDOtec DO\*611x*).

9. За результатами промислових випробувань було встановлено, що використання сплаву 360Г15М6Б6Т3С3Ф дозволяє ефективно проводити реставрацію роторів розмольних агрегатів, виготовлених із сталі Гадфільда (на прикладі дробарки із виробництва щебню *PULVOMATIC* моделі 1145), відновлення та підвищення зносотривкості замків бурових труб та контактних поверхонь автозчепів залізничного транспорту. Використання електродугового наплавлення сплавом 70М24Г13Р3 дозволяє забезпечити підвищення довговічності конічних обертових різців дорожніх та гірничих машин, робочих поверхонь землерийної техніки, що працює у середовищі піщано-гравійної суміші, а також забезпечити балістичну стійкість бронепластин відповідно до 4-того класу захисту.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Hutchings, I., & Shipway, P. (2017). Surface engineering. In *Tribology* (pp. 237–281). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100910-9.00007-6>
2. Ющенко, К. А., Борисов, Ю. С., Кузнецов, В. Д., & Корж, В. М. (2007). *Інженерія поверхні: Підручник*. Наукова думка.
3. *Hardfacing Electrodes*. (n.d.). Retrieved 11 February 2022, from <https://www.esab.co.uk/gb/en/products/filler-metals/covered-stick-electrodes-smaw/hardfacing-electrodes/index.cfm>
4. *OK Tooltrode 60*. (n.d.). Retrieved 11 February 2022, from <https://www.esab.ru/ru/ru/products/filler-metals/repair-and-maintenance/hardfacing-alloys/ok-tooltrode-60.cfm>
5. Ayadi, S., & Hadji, A. (2021). Effect of Chemical composition and heat treatments on the microstructure and wear behavior of manganese steel. *International Journal of Metalcasting*, 15(2), 510–519.
6. Tęcza, G., & Glownia, J. (2015). Resistance to abrasive wear and volume fraction of carbides in cast high-manganese austenitic steel with composite structure. *Archives of Foundry Engineering*, 15(4/2015), 129–133.
7. Allende-Seco, R., Artigas, A., Bruna, H., Carvajal, L., Monsalve, A., & Sklate-Boja, M. F. (2021). Hardening by transformation and cold working in a Hadfield steel cone crusher Liner. *Metals*, 11(6), 961. <https://doi.org/10.3390/met11060961>
8. *KEY to METALS :: PowerDemo Home*. (n.d.). Retrieved 11 February 2022, from <https://www.totalmateria.com/demo.aspx?ID=RegularSearchDemo&LN=EN>
9. Huang, T. T., Dan, W. J., & Zhang, W. G. (2017). Study on the strain hardening behaviors of TWIP/TRIP steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 48(10), 4553–4564. <https://doi.org/10.1007/s11661-017-4245-0>
10. Neu, R. W. (2013). Performance and characterization of TWIP steels for automotive applications. *Materials Performance and Characterization*, 2(1), 20130009. <https://doi.org/10.1520/mpc20130009>
11. Hirth, J. (1970). Thermodynamics of stacking faults. *Metallurgical Transactions*, 1(9), 2367–2374.

12. Dumay, A., Chateau, J.-P., Allain, S., Migot, S., & Bouaziz, O. (2008). Influence of addition elements on the stacking-fault energy and mechanical properties of an austenitic Fe–Mn–C steel. *Materials Science and Engineering: A*, 483–484, 184–187. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.12.170>
13. Reed, R. P., & Schramm, R. E. (1974). Relationship between stacking-fault energy and x-ray measurements of stacking-fault probability and microstrain. *Journal of Applied Physics*, 45(11), 4705–4711. <https://doi.org/10.1063/1.1663122>
14. Zener, C. M., & Siegel, S. (1949). Elasticity and anelasticity of metals. *The Journal of Physical Chemistry*, 53(9), 1468.
15. Kapoor, R., & Nemat-Nasser, S. (1998). Determination of temperature rise during high strain rate deformation. *Mechanics of Materials*, 27(1), 1–12. [https://doi.org/10.1016/s0167-6636\(97\)00036-7](https://doi.org/10.1016/s0167-6636(97)00036-7)
16. Saeed-Akbari, A., Mosecker, L., Schwedt, A., & Bleck, W. (2011). Characterization and prediction of flow behavior in high-manganese twinning induced plasticity steels: Part I. Mechanism maps and work-hardening behavior. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 43(5), 1688–1704. <https://doi.org/10.1007/s11661-011-0993-4>
17. Kusakin, P. S., & Kaibyshev, R. O. (2016). High-Mn twinning-induced plasticity steels: Microstructure and mechanical properties. *Reviews on Advanced Materials Science*, 44(4), 326–360.
18. Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133–A1138.
19. Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6(1), 15–50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
20. Hafner, J., & Kresse, G. (1997). The Vienna AB-Initio Simulation Program VASP: An Efficient and Versatile Tool for Studying the Structural, Dynamic, and Electronic Properties of Materials. In *Properties of Complex Inorganic Solids* (pp. 69–82). Springer US. [https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5943-6\\_10](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5943-6_10)

21. Clark, S. J., Segall, M. D., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Probert, M. I., Refson, K., & Payne, M. C. (2005). First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift Für Kristallographie-Crystalline Materials*, 220(5–6), 567–570.
22. Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo, I., & others. (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39), 395502.
23. Walle, A. van de, Tiwary, P., Jong, M. de, Olmsted, D. L., Asta, M., Dick, A., Shin, D., Wang, Y., Chen, L.-Q., & Liu, Z.-K. (2013). Efficient stochastic generation of special quasirandom structures. *Calphad*, 42, 13–18. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2013.06.006>
24. Walle, A., & Ceder, G. (2002). Automating first-principles phase diagram calculations. *Journal of Phase Equilibria*, 23(4), 348–359. <https://doi.org/10.1361/105497102770331596>
25. Dong, N., Jia, R., Wang, J., Fan, G., Fang, X., & Han, P. (2019). Composition optimum design and strengthening and toughening mechanisms of new alumina-forming austenitic heat-resistant steels. *Metals*, 9(9), 921. <https://doi.org/10.3390/met9090921>
26. Zhou, Y., Li, Y., Wang, W., Qian, L., Xiao, S., & Lv, Z. (2018). Effect of interstitial nitrogen in Fe<sub>18</sub>Cr<sub>6</sub>Mn<sub>8</sub> austenitic alloys from density functional theory. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 463, 57–63. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.05.034>
27. Pugh, S. F. (1954). XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(367), 823–843. <https://doi.org/10.1080/14786440808520496>
28. Oila, A., & Bull, S. J. (2009). Atomistic simulation of Fe–C austenite. *Computational Materials Science*, 45(2), 235–239. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2008.09.013>

29. Pelton, A. D., & Kang, Y.-B. (2007). Modeling short-range ordering in solutions. *International Journal of Materials Research*, 98(10), 907–917. <https://doi.org/10.3139/146.101554>
30. Sevsek, S., & Bleck, W. (2018). Ab Initio-based modelling of the yield strength in high-manganese steels. *Metals*, 8(1), 34. <https://doi.org/10.3390/met8010034>
31. Lv, Z. Q., Shi, Z. P., & Li, Y. (2012). First-Principles study on the structural, electronic and elastic properties of alloyed austenite with Co and Ni. *Frontiers of Manufacturing Science and Measuring Technology II*, 503, 684–687. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.503-504.684>
32. Hillert, M. (2001). The compound energy formalism. *Journal of Alloys and Compounds*, 320(2), 161–176. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01481-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01481-X)
33. Hallstedt, B., Khvan, A. V., Lindahl, B. B., Selleby, M., & Liu, S. (2017). PrecHiMn-4—A thermodynamic database for high-Mn steels. *Calphad*, 56, 49–57. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.11.006>
34. Tęcza, G., & Garbacz-Klempka, A. (2016). Microstructure of cast high-manganese steel containing titanium. *Archives of Foundry Engineering*, 16(4), 163–168.
35. Venturelli, B. N., Albertin, E., & Azevedo, C. R. de F. (2018). The effect of the austenite grain refinement on the tensile and impact properties of cast Hadfield steel. *Materials Research*, 21(5). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2018-0069>
36. Nasajpour, A., Kokabi, A., Davami, P., & Nikzad, S. (2016). Effect of molybdenum on mechanical and abrasive wear properties of coating of as weld hadfield steel with flux-cored gas tungsten arc welding. *Journal of Alloys and Compounds*, 659, 262–269. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.071>
37. Tęcza, G. (2021). Changes in abrasive wear resistance during miller test of high-manganese cast steel with niobium carbides formed in the alloy matrix. *Applied Sciences*, 11(11), 4794. <https://doi.org/10.3390/app11114794>

38. Tęcza, G., & Sobula, S. (2014). Effect of heat treatment on change microstructure of cast high-manganese hadfield steel with elevated chromium content. *Archives of Foundry Engineering*, 14(3 spec.), 67–70.

39. Pan, Z., Dong, X., Cao, H., & Huang, Q. (2020). The role of distribution forms of Fe–Cr–C cladding layer in the impact abrasive wear performance of Hadfield steel. *Materials*, 13(8), 1818. <https://doi.org/10.3390/ma13081818>

40. Machado, P. C., Pereira, J. I., Penagos, J. J., Yonamine, T., & Sinatora, A. (2017). The effect of in-service work hardening and crystallographic orientation on the micro-scratch wear of Hadfield steel. *Wear*, 376–377, 1064–1073. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.12.057>

41. Makienko, V. M., Baranov, E. M., Romanov, I. O., & Stroitelev, D. V. (2009). A flux-cored wire for deposition of high-manganese austenitic steel. *Welding International*, 23(12), 944–947. <https://doi.org/10.1080/09507110903291942>

42. Malinov, L. S., Malysheva, I. E., Klimov, E. S., Kukhar, V. V., & Balalayeva, E. Y. (2019). Effect of particular combinations of quenching, tempering and carburization on abrasive wear of low-carbon manganese steels with metastable austenite. *Materials Science Forum*, 945, 574–578. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.945.574>

43. Malinov, L. S., Malinov, V. L., Burova, D. V., & Anichenkov, V. V. (2015). Increasing the abrasive wear resistance of low-alloy steel by obtaining residual metastable austenite in the structure. *Journal of Friction and Wear*, 36(3), 237–240. <https://doi.org/10.3103/s1068366615030083>

44. Малінов, В. Л., & Малінов, Л. С. (2011). *Шихта порошкової стрічки* (Patent 93843).

45. Малінов, Л. С., Малінов, В. Л., Голякевич, А. А., & Орлов, Л. М. (2011). *Порошковий дріт* (Patent 93302).

46. Rodríguez, M., Perdomo, L., Béjar, L., Moreno, J. A., Medida, A., Soriano, J. F., & Alfonso, I. (2017). Efecto del V y el Si sobre la microestructura de depósitos realizados con electrodos tubulares revestidos de alto contenido de Mn (Hadfield). *Soldagem & Inspeção*, 22(3), 249–257. <https://doi.org/10.1590/0104-9224/si2203.03>

47. Jankauskas, V., Choteborsky, R., Antonov, M., & Katinas, E. (2018). Modeling of microstructures and analysis of abrasive wear of arc-welded Hadfield steel. *Journal of Friction and Wear*, 39(1), 78–84. <https://doi.org/10.3103/s1068366618010142>
48. Kotecki, D., & Ogborn, J. (1995). Abrasion resistance of iron-based hardfacing alloys. *Welding Journal-Including Welding Research Supplement*, 74(8), 269–278.
49. *Электроды ОК 14MnNi*. (n.d.). Retrieved 11 April 2022, from <https://nisa-svarka.com.ua/p28149784-elektrody-dlya-naplavki.html>
50. *Проволока наплавочная ОК TUBRODUR 15.65 ТОВ 'Київзварювання'*. (n.d.). Retrieved 12 April 2022, from <http://ukrweld.com/provoloka-naplavochnaya-ok-tubrodur-15-65>
51. *KOBELCO Welding Products and Services—Gas Innovations*. (n.d.). Retrieved 12 April 2022, from <https://gasinnovations.com/kobelco/>
52. *Tianjin-wodon-wear-resistant-material-co-ltd-cab3a-info-en.pdf*. (n.d.). Retrieved 12 April 2022, from <https://www.messe-essen-digitalmedia.de/uploads/E301/pdf/company/tianjin-wodon-wear-resistant-material-co-ltd-cab3a-info-en.pdf>
53. *CORODUR® 250 K*. (n.d.). Retrieved 12 April 2022, from <https://www.corodur.de/de/kaltverfestigende-austenitische-auftragungen/27-corodur-250-k>
54. *Castolin XHD 646 | Certilas*. (n.d.). Retrieved 12 April 2022, from <https://certilas.com/sk/node/1798>
55. *EnDOtec-02-CND.pdf*. (n.d.). Retrieved 12 April 2022, from [https://www.castolin.com/sites/default/files/epic\\_import/Brochures/11\\_documents\\_ca/EnDOtec-02-CND.pdf](https://www.castolin.com/sites/default/files/epic_import/Brochures/11_documents_ca/EnDOtec-02-CND.pdf)
56. *Lastek 22 | lastek*. (n.d.). Retrieved 12 April 2022, from <http://www.lastek.com.ua/product-overzicht/lastoevoegmaterialen/lastek-22>
57. *HARDFACE NM14-O - Welding Alloys*. (n.d.). Retrieved 12 April 2022, from <https://www.welding-alloys.com/product/hardface-nm14-o/>

58. *Catalogue (English 15th Edition)\_eng.pdf*. (n.d.). Retrieved 12 April 2022, from [http://www.hyundaiwelding.com/data/file/download/product/Catalogue%20\(English%2015th%20Edition\)\\_eng.pdf](http://www.hyundaiwelding.com/data/file/download/product/Catalogue%20(English%2015th%20Edition)_eng.pdf)

59. *EH 247—Magamaweld—Welding Electrodes*. (n.d.). Retrieved 12 April 2022, from <https://www.magamaweld.com/welding-consumables/welding-electrodes/hardfacing-electrodes/eh-247/uo/eh-247>

60. *Electrodes [SMAW], -For hardfacing,—For hardfacing, high manganese DURWELD 14Mn4Cr / Metalweld Fiprom Polska Sp. Z o.o.* (n.d.). Retrieved 12 April 2022, from <https://www.metalweld.pl/en/durweld-14mn4cr>

61. *WORK HARDENING, AUSTENIC HARDFACING – Aweld*. (n.d.). Retrieved 12 April 2022, from <http://www.aweldwelding.com/work-hardening-austenitic-hardfacing/>

62. *AI-1705Mn-TDS.pdf*. (n.d.). Retrieved 12 April 2022, from <https://www.alloysint.com.au/wp-content/uploads/2019/03/AI-1705Mn-TDS.pdf>

63. - *Hardfacing Electrodes—PHILHARD NiMn—AWS EFeMn-A*. (n.d.). Retrieved 12 April 2022, from [https://philarc.com/products.do?item\\_id=36722](https://philarc.com/products.do?item_id=36722)

64. *Hard\_facing\_welding\_electrodes.pdf*. (n.d.). Retrieved 12 April 2022, from [http://www.dnhindia.com/PDFs/Product%20Details/Leaflets/hard\\_facing%20welding\\_electrodes.pdf](http://www.dnhindia.com/PDFs/Product%20Details/Leaflets/hard_facing%20welding_electrodes.pdf)

65. «*СУММИ-ЕЛЕКТРОД*». (n.d.). Retrieved 12 April 2022, from <https://frunze-elektrod.com/new/new/about>

66. *BEJITEK-H240*. (n.d.). Retrieved 12 April 2022, from [https://weldtech-group.com/ukr/WELTEC\\_H240](https://weldtech-group.com/ukr/WELTEC_H240)

67. Coronado, J. J. (2011). Effect of (Fe,Cr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> carbide orientation on abrasion wear resistance and fracture toughness. *Wear*, 270(3–4), 287–293. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.10.070>

68. Evans, A. G., & Charles, E. A. (1976). Fracture toughness determinations by indentation. *Journal of the American Ceramic Society*, 59(7–8), 371–372.

69. Бондаренко, В. П. (1987). *Триботехнические композиты с высокомолекулярными наполнителями*. Наук. думка.
70. Zhang, R.-Z., & Reece, M. J. (2019). Review of high entropy ceramics: Design, synthesis, structure and properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(39), 22148–22162. <https://doi.org/10.1039/c9ta05698j>
71. Castle, E., Csanádi, T., Grasso, S., Dusza, J., & Reece, M. (2018). Processing and properties of high-entropy ultra-high temperature carbides. *Scientific Reports*, 8(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-26827-1>
72. Zhang, H., & Akhtar, F. (2019). Processing and characterization of refractory quaternary and quinary high-entropy carbide composite. *Entropy*, 21(5), 474. <https://doi.org/10.3390/e21050474>
73. Борисова, А. Л. (1985). *Совместимость тугоплавких соединений с металлами и графитом*. Наукова Думка.
74. Pawar, S., Jha, A. K., & Mukhopadhyay, G. (2019). Effect of different carbides on the wear resistance of Fe-based hardfacing alloys. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 78, 288–295. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.10.014>
75. Kirchgaßner, M., Badisch, E., & Franek, F. (2008). Behaviour of iron-based hardfacing alloys under abrasion and impact. *Wear*, 265(5–6), 772–779. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.01.004>
76. Пашечко, М., Дзедзіц, К., & Барщ, М. (2011). Механізм зношування евтектичних покриттів Fe-Mn-Cb-Si-Ni-Cr. *Problems of Tribology*, 59(1), 37–43.
77. Пашечко, М., & Домбські, Я. (2011). Мікроструктурний аналіз поверхні тертя та механізм зношування евтектичних покриттів системи Fe-Mn-C-B легованих Si, Ni і Cr при подрібненні автомобільних шин. *Problems of Tribology*, 62(4), 45–51.
78. Pashechko, M., Dziedzic, K., & Barszcz, M. (2013). Study of the structure and properties of wear-resistant eutectic Fe–Mn–C–B–Si–Ni–Cr coatings. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 52(7), 469–476.

79. Пашечко, М., & Домбські, Я. (2011). Подрібнення автомобільних шин з використанням ножів зміцнених евтектичними порошковими електродами системи Fe-Mn-C-B. *Problems of Tribology*, 61(3), 89–93.

80. Пашечко, М., & Бережанський, Т. (2016). Підвищення зносостійкості елементів пожежної техніки нанесенням евтектичних покриттів на основі Si, Ni, Cr–легованих сплавів системи Fe-Mn-CB. *Проблеми Трибології*, 3, 15–20.

81. Пашечко, М., & Денисенко, М. (2012). Зміцнення та відновлення робочих органів ґрунтообробних машин композиційними покриттями евтектичного типу. *Науковий Вісник Національного Університету Біоресурсів і Природокористування України. Серія: Техніка Та Енергетика АПК*, 170 (2), 348–354.

82. Пашечко, М. (2010). Зносотривкість евтектичних покривів системи Fe–Mn–C–B, легованих Si, Ni і Cr. *Фізико-Хімічна Механіка Матеріалів*.

83. Чернець, М., Пашечко, М., & Невчас, А. (2001). *Евтектичні зносостійкі покриття системи Fe-Mn-C-B. Т.3. Методи прогнозування та підвищення зносостійкості і триботехнічних систем ковзання. В 3-х томах (Vol. 3). Коло*.

84. Pashechko, M. I., Dziedzic, K., Mendyk, E., & Jozwik, J. (2017). Chemical and phase composition of the friction surfaces Fe–Mn–C–B–Si–Ni–Cr hardfacing coatings. *Journal of Tribology*, 140(2). <https://doi.org/10.1115/1.4037953>

85. Пашечко, М. І., & Бережанський, Т. Г. (2018). Підвищення ресурсу роботи та методи відновлення елементів пожежного обладнання захисними евтектичними покриттями. *Проблеми Трибології*, 2, 74–78.

86. Gallo, S. C., Alam, N., & O'Donnell, R. (2013). In-situ precipitation of TiC upon PTA hardfacing with grey cast iron and titanium for enhanced wear resistance. *Surface and Coatings Technology*, 214, 63–68. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.11.003>

87. Zhou, Y. F., Yang, Y. L., Yang, J., Zhang, P. F., Qi, X. W., Ren, X. J., & Yang, Q. X. (2013). Wear resistance of hypereutectic Fe–Cr–C hardfacing coatings

with in situ formed TiC. *Surface Engineering*, 29(5), 366–373.  
<https://doi.org/10.1179/1743294413y.0000000120>

88. Rabin, R. (2010). A review paper on hardfacing processes and materials. *International Journal of Engineering Science and Technology*, 2(11), 6507–6510.

89. Пилипченко, О. В., Луцак, Л. Д., Бурда, М. Й., & Грушецький, М. В. (2010). Оптимізація методики дослідження зносостійкості під час тертя із закріпленням абразивом матеріалів, отриманих методом СВ-синтезу. *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*, №2, 50–53.

90. Ivanov, O., Prsyazhnyuk, P., Lutsak, D., Matviienkiv, O., & Aulin, V. (2020). Improvement of abrasion resistance of production equipment wear parts by hardfacing with flux-cored wires containing boron carbide/metal powder reaction mixtures. *Management Systems in Production Engineering*, 28(3), 178–183.  
<https://doi.org/10.2478/mspe-2020-0026>

91. Wang, T., Gwalani, B., Shukla, S., Frank, M., & Mishra, R. S. (2019). Development of in situ composites via reactive friction stir processing of Ti–B<sub>4</sub>C system. *Composites Part B: Engineering*, 172, 54–60.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.05.067>

92. Han, T., Xiao, M., Zhang, Y., & Shen, Y. (2019). Laser cladding composite coatings by Ni–Cr–Ti–B<sub>4</sub>C with different process parameters. *Materials and Manufacturing Processes*, 34(8), 898–906.  
<https://doi.org/10.1080/10426914.2019.1605172>

93. Tijo, D., & Masanta, M. (2019). Effect of Ti/B<sub>4</sub>C ratio on the microstructure and mechanical characteristics of TIG clad TiC-TiB<sub>2</sub> coating on Ti-6Al-4V alloy. *Journal of Materials Processing Technology*, 266, 184–197.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.11.005>

94. Zhang, M., Luo, S. X., Liu, S. S., & Wang, X. H. (2018). Effect of molybdenum on the wear properties of (Ti,Mo)C-TiB<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>B particles reinforced Fe-based laser cladding composite coatings. *Journal of Tribology*, 140(5).  
<https://doi.org/10.1115/1.4039411>

95. Yi, M., Zhang, X., Liu, G., Wang, B., Shao, H., & Qiao, G. (2018). Comparative investigation on microstructures and mechanical properties of (TiB + TiC)/Ti-6Al-4V composites from Ti-B<sub>4</sub>C-C and Ti-TiB<sub>2</sub>-TiC systems. *Materials Characterization*, *140*, 281–289. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.04.010>
96. Wang, M., Zhou, Z., Wu, L., Ding, Y., & Wang, Z. (2018). Characterization and in-situ formation mechanism of tungsten carbide reinforced Fe-based alloy coating by plasma cladding. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, *25*(4), 439–443. <https://doi.org/10.1007/s12613-018-1589-4>
97. Zhang, H. X., Yu, H. J., & Chen, C. Z. (2014). In-situ forming composite coating by laser cladding C/B<sub>4</sub>C. *Materials and Manufacturing Processes*, *30*(6), 743–747. <https://doi.org/10.1080/10426914.2014.994772>
98. Lutsak, D., Prysyzhnyuk, P., & Karpash, M. (2016). Analysis of the microstructure of tic-based surfaced layer by combining arc surfacing with self-propagating high-temperature synthesis. *Metallurgical and Mining Industry*, *2*, 126–132.
99. Zhang, M., Huo, Y., Huang, M., Fang, Y., & Zou, B. (2015). In situ synthesis and formation mechanism of ZrC and ZrB<sub>2</sub> by combustion synthesis from the Co-Zr-B<sub>4</sub>C system. *Journal of Asian Ceramic Societies*, *3*(3), 271–278. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2015.05.005>
100. Zhang, M., Huo, Y., Huang, M., Fang, Y., & Wang, G. (2015). The effect of B<sub>4</sub>C particle size on the reaction process and product in the Cu–Zr–B<sub>4</sub>C system. *Journal of Asian Ceramic Societies*, *3*(1), 38–43. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2014.10.006>
101. Kaidash, O. N., Turkevich, V. Z., Ivzhenko, V. V., Itsenko, P. P., & Tkach, V. N. (2018). The influence of in situ formed TiB<sub>2</sub>–VB<sub>2</sub> borides on the structure and properties of hot-pressed B<sub>4</sub>C–(TiH<sub>2</sub>–VC) ceramic system. *Journal of Superhard Materials*, *40*(6), 365–373. <https://doi.org/10.3103/s1063457618060011>
102. Qu, K. L., Wang, X. H., Wang, Z. K., & Niu, W. Y. (2016). Effect of Mo on the VC–VB particles reinforced Fe-based composite coatings. *Materials Science and Technology*, *33*(3), 333–339. <https://doi.org/10.1080/02670836.2016.1204084>

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

104. Utkin, S. V., Bondar, A. A., Kublii, V. Z., Kapitanchuk, L. M., & Tikhonova, I. B. (2020). Solidus surface of the Mo-Fe-B system. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, *59*(1–2), 89–105. <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00141-w>

105. OuYang, X., Yin, F., Hu, J., Zhao, M., Liu, Y., & Li, F. (2018). Experimental investigation and thermodynamic calculation of the B-Fe-W ternary system. *Calphad*, *63*, 212–219. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.10.003>

106. Raghavan, V. (2003). B-Fe-W (Boron-Iron-Tungsten). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, *5*(24), 457–458.

107. Xu, H., Sun, J., Jin, J., Song, J., & Wang, C. (2020). Comparison of structure and properties of Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>-based cermets prepared by welding metallurgy and vacuum sintering. *Materials*, *14*(1), 46. <https://doi.org/10.3390/ma14010046>

108. Jin, J., Sun, J., Wang, W., Song, J., & Xu, H. (2020). Effect of rare Earth on microstructure and wear resistance of in-situ-synthesized Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> ceramics-reinforced Fe-based cladding. *Materials*, *13*(16), 3633. <https://doi.org/10.3390/ma13163633>

109. Kallel, M., Zouch, F., Antar, Z., Bahri, A., & Elleuch, K. (2017). Hammer premature wear in mineral crushing process. *Tribology International*, *115*, 493–505. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.06.025>

110. Atabaki, M. M., Jafari, S., & Abdollah-pour, H. (2012). Abrasive wear behavior of high chromium cast Iron and Hadfield steel—A comparison. *Journal of Iron and Steel Research, International*, *19*(4), 43–50. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(12\)60086-7](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(12)60086-7)

111. Bolanowski, K. (2008). Wear of working elements made of Hadfield cast steel under industrial conditions. *Problemy Eksploatacji*, 25–32.

112. Lencina, R., Caletti, C., Brunelli, K., & Micone, R. (2015). Assessing wear performance of two high-carbon Hadfield steels through field tests in the mining

industry. *Procedia Materials Science*, 9, 358–366.  
<https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.05.005>

113. Bolobov, V. I., & Chupin, S. A. (2019). About the use of 110G13L steel as a material for the excavator bucket teeth. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 378(1), 012005. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/378/1/012005>

114. Lazic, V., Sedmak, A., Nikolic, R. R., Mutavdzic, M., Aleksandrovic, S., Krstic, B., & Milosavljevic, D. (2015). Selection of the most appropriate welding technology for hardfacing of bucket teeth. *Materiali in Tehnologije*, 49(1), 165–172.

115. Pascu, D. R., Buzdugan, R. M., Birdeanu, A. V., Tihanov, D., & Binchiciu, E. (2015). Structural hardening of excavator teeth used in exploitation of magmatic rocks. *Advanced Materials Research*, 1111, 246–251.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1111.246>

116. Qiu, C. M., Wang, Y. F., Xing, S. M., & Guo, L. J. (2012). The failure mechanism of bucket teeth of electric excavator used in metal mine. *Advanced Materials Research*, 580, 185–188.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.580.185>

117. Tavares Galvani, E., Simoes, S., Novaes Banov, C. H., & Rosa, H. (2017). Application of FeNbC as a hardfacing material using laser cladding—part II. *Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites XI*, 606, 195.

118. Konovalov, S. V., Kormyshev, V. E., Gromov, V. E., Ivanov, Y. F., & Kapralov, E. V. (2017). Phase composition and defect substructure of double surfacing, formed with V–Cr–Nb–W powder wire on steel. *Inorganic Materials: Applied Research*, 8(2), 313–317. <https://doi.org/10.1134/s2075113317020101>

119. Левчук, О. В., & Здобицький, А. Я. (2017). Відновлення робочих органів ґрунтообробних знарядь електродуговим навуглецьовуванням. *Інженерія Природокористування*, 2(8), 69–73.

120. Bayhan, Y. (2006). Reduction of wear via hardfacing of chisel ploughshare. *Tribology International*, 39(6), 570–574. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2005.06.005>
121. Попов, С. М., Антонюк, Д. А., & Нетребко, В. В. (2010). *Триботехнічні та матеріалознавчі аспекти руйнування сталей і сплавів при зношуванні: Навчальний посібник*. ЗНТУ, ВАТ «Мотор Січ».
122. Glowina, J., Tęcza, G., Aslanowicz, M., & Oscilowski, A. (2013). Tools cast from the steel of composite structure. *Archives of Metallurgy and Materials*, 58(3), 803–808. <https://doi.org/10.2478/amm-2013-0075>
123. Bloch, F. (1929). Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. *Zeitschrift Für Physik*, 52(7–8), 555–600. <https://doi.org/10.1007/bf01339455>
124. Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41(11), 7892–7895. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>
125. Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18), 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
126. Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188.
127. Garrity, K. F., Bennett, J. W., Rabe, K. M., & Vanderbilt, D. (2014). Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations. *Computational Materials Science*, 81, 446–452. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.08.053>
128. Kresse, G., & Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3), 1758–1775. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
129. Kokalj, A. (2003). Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Computational Materials Science*, 28(2), 155–168. [https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(03\)00104-6](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(03)00104-6)

130. Rutter, M. J. (2018). C2x: A tool for visualisation and input preparation for Castep and other electronic structure codes. *Computer Physics Communications*, 225, 174–179. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2017.12.008>

131. Momma, K., & Izumi, F. (2011). It VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6), 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>

132. Nishihara, S. (n.d.). BURAI (1.3) [Computer software]. <https://nishihara.wixsite.com/burai/about>

133. Togo, A., & Tanaka, I. (2015). First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Materialia*, 108, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.021>

134. Giannozzi, P., de Gironcoli, S., Pavone, P., & Baroni, S. (1991). Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 43(9), 7231–7242. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.7231>

135. Vinet, P., Rose, J. H., Ferrante, J., & Smith, J. R. (1989). Universal features of the equation of state of solids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1(11), 1941–1963. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/11/002>

136. Карпинос, Д. М. (1985). *Композиционные материалы: Справочник*. Наукова думка.

137. Mouhat, F., & Coudert, F.-X. (2014). Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Phys. Rev. B*, 90(22), 224104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.224104>

138. Hill, R. (1952). The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society A*, 65(5), 349–354. <https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307>

139. Chen, X.-Q., Niu, H., Li, D., & Li, Y. (2011). Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 19(9), 1275–1281. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.03.026>

140. Tian, Y., Xu, B., & Zhao, Z. (2012). Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, *33*, 93–106. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.02.021>
141. Mazhnik, E., & Oganov, A. R. (2019). A model of hardness and fracture toughness of solids. *Journal of Applied Physics*, *126*(12), 125109. <https://doi.org/10.1063/1.5113622>
142. Walker, A. (2010). *Elastic-constants* [Python; Linux]. <https://github.com/andreww/elastic-constants>
143. Page, Y. L., & Saxe, P. (2002). Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress. *Physical Review B*, *65*(10). <https://doi.org/10.1103/physrevb.65.104104>
144. Wang, V., Xu, N., Liu, J.-C., Tang, G., & Geng, W.-T. (2021). VASPKIT: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code. *Computer Physics Communications*, *267*, 108033. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108033>
145. Grimvall, G., & Sjödin, S. (1974). Correlation of properties of materials to Debye and melting temperatures. *Physica Scripta*, *10*(6), 340–352. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/10/6/011>
146. Wang, S., Xiong, J., Li, D., Zeng, Q., Xiong, M., & Chai, X. (2021). Comparison of two calculation models for high entropy alloys: Virtual crystal approximation and special quasi-random structure. *Materials Letters*, *282*, 128754. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128754>
147. Liu, S.-Y., Zhang, S., Liu, S., Li, D.-J., Li, Y., & Wang, S. (2021). Phase stability, mechanical properties and melting points of high-entropy quaternary metal carbides from first-principles. *Journal of the European Ceramic Society*, *41*(13), 6267–6274. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.022>
148. Pfrommer, B. G., Côté, M., Louie, S. G., & Cohen, M. L. (1997). Relaxation of crystals with the quasi-Newton method. *Journal of Computational Physics*, *131*(1), 233–240. <https://doi.org/10.1006/jcph.1996.5612>

149. Connolly, J., & Williams, A. (1983). Density-functional theory applied to phase transformations in transition-metal alloys. *Physical Review B*, 27(8), 5169.

150. Walle, A. van de, Asta, M. D., & Ceder, G. (2002). The alloy theoretic automated toolkit: A user guide. *Calphad*, 26, 539–553. [https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)80006-2](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)80006-2)

151. Van De Walle, A., & Asta, M. (2002). Self-driven lattice-model Monte Carlo simulations of alloy thermodynamic properties and phase diagrams. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 10(5), 521.

152. Andersson, J.-O., Helander, T., Höglund, L., Shi, P., & Sundman, B. (2002). Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science. *Calphad*, 26(2), 273–312. [https://doi.org/10.1016/s0364-5916\(02\)00037-8](https://doi.org/10.1016/s0364-5916(02)00037-8)

153. Walle, A. van de, Sun, R., Hong, Q.-J., & Kadkhodaei, S. (2017). Software tools for high-throughput CALPHAD from first-principles data. *Calphad*, 58, 70. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.05.005>

154. Spencer, P. J. (2008). A brief history of CALPHAD. *Calphad*, 32(1), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2007.10.001>

155. Hillert, M. (1981). Some viewpoints on the use of a computer for calculating phase diagrams. *Physica B+C*, 103(1), 31–40. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(81\)91000-7](https://doi.org/10.1016/0378-4363(81)91000-7)

156. Sundman, B., Kattner, U. R., Palumbo, M., & Fries, S. G. (2015). OpenCalphad-a free thermodynamic software. *Integrating Materials and Manufacturing Innovation*, 4(1), 1–15.

157. Kozeschnik, E., & Buchmayr, B. (2001). MatCalc—A simulation tool for multicomponent thermodynamics, diffusion and phase transformation kinetics. *Mathematical Modelling of Weld Phenomena*, 349–361.

158. Chen, S.-L., Daniel, S., Zhang, F., Chang, Y., Yan, X.-Y., Xie, F.-Y., Schmid-Fetzer, R., & Oates, W. (2002). The PANDAT software package and its applications. *Calphad*, 26(2), 175–188.

159. Bale, C. W., Chartrand, P., Degterov, S., Eriksson, G., Hack, K., Mahfoud, R. B., Melançon, J., Pelton, A., & Petersen, S. (2002). FactSage thermochemical software and databases. *Calphad*, 26(2), 189–228.
160. Saunders, N., Guo, U., Li, X., Miodownik, A., & Schillé, J.-P. (2003). Using JMatPro to model materials properties and behavior. *Jom*, 55(12), 60–65.
161. Moreira, A. B., Ribeiro, L. M. M., Lacerda, P., Pinto, A. M. P., & Vieira, M. F. (2022). A study on a cast steel reinforced with WC-metal matrix composite. *Materials*, 15(18). <https://doi.org/10.3390/ma15186199>
162. Schneider, C. A., Rasband, W. S., & Eliceiri, K. W. (2012). NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods*, 9(7), 671–675.
163. Putz, H., & Brandenburg, K. (n.d.). *Match!—Phase Analysis Using Powder Diffraction, Version 3. X, Crystal Impact. Bonn, Germany, GbR, Kreuzherrenstr. 102: 53227.*
164. Gahr, K. H. Z. (1988). Modelling of two-body abrasive wear. *Wear*, 124(1), 87–103. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(88\)90236-0](https://doi.org/10.1016/0043-1648(88)90236-0)
165. Бурда, М. Й., Шлапак, Л. С., Присяжнюк, П. М., Іванов, О. О., & Сміх, В. В. (2021). *Прилад для склерометричних досліджень* (Національний орган інтелектуальної власності державне підприємство ‘Український інститут інтелектуальної власності’ Patent 125009).
166. Kuric, I., Klačková, I., Domnina, K., Stenclák, V., & Sága Jr, M. (2022). Implementation of predictive models in industrial machines with proposed automatic adaptation algorithm. *Applied Sciences*, 12(4), 1853.
167. Lutsak, D., Pryszyzhnyuk, P., Burda, M., & Aulin, V. (2016). Development of a method and an apparatus for tribotechnical tests of materials under loose abrasive friction. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5 (7), 19–26.
168. Timoshevskii, A. M., Yablonovskii, S. O., & Yeremin, V. I. (2011). Computer simulation of atomic structure and hyperfine interactions in Fe–C austenite. *Uspehi Fiziki Metallov*, 12(4), 451–470. <https://doi.org/10.15407/ufm.12.04.451>

169. Ettwig, H. H., & Pepperhoff, W. (1974). On magnetism of  $\gamma$ -Fe-Ni-Mn alloys. *Physica Status Solidi (a)*, 23(1), 105–111. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210230111>

170. Kryl', Y. A., & Prysyzhnyuk, P. M. (2013). Structure formation and properties of NbC-Hadfield steel cermets. *Journal of Superhard Materials*, 35(5), 292–297. <https://doi.org/10.3103/s1063457613050043>

171. Sabzi, M., & Dezfuli, S. M. (2018). Post weld heat treatment of hypereutectoid hadfield steel: Characterization and control of microstructure, phase equilibrium, mechanical properties and fracture mode of welding joint. *Journal of Manufacturing Processes*, 34, 313–328. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2018.06.009>

172. Ehrhart, P., Schönfeld, B., Ettwig, H. H., & Pepperhoff, W. (1980). The lattice structure of antiferromagnetic  $\gamma$ -iron. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 22(1), 79–85. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(80\)90011-6](https://doi.org/10.1016/0304-8853(80)90011-6)

173. Ai, S., Long, M., Zhang, S., Chen, D., Dong, Z., Liu, P., Zhang, Y., & Duan, H. (2020). Ab initio calculations on elastic properties of IF steel matrix phase at high temperature based on lattice expansion theory. *Metals*, 10(2). <https://doi.org/10.3390/met10020283>

174. Shiga, M. (1974). Correlation between lattice constant and magnetic moment in 3d transition metal alloys. *AIP Conference Proceedings*, 18(1), 463–477. <https://doi.org/10.1063/1.3141758>

175. Dyson, D. J. (1970). Effect of alloying additions on the lattice parameter of austenite. *J. Iron Steel Inst.*, 208, 469–474.

176. Zhang, H. L., Al-Zoubi, N., Johansson, B., & Vitos, L. (2011). Alloying effects on the elastic parameters of ferromagnetic and paramagnetic Fe from first-principles theory. *Journal of Applied Physics*, 110(7), 073707. <https://doi.org/10.1063/1.3644907>

177. Harste, K., Suzuki, T., & Schwerdtfeger, K. (1992). Thermomechanical properties of steel: Viscoplasticity of  $\gamma$  iron and  $\gamma$  Fe-C alloys. *Materials Science and Technology*, 8(1), 23–33. <https://doi.org/10.1179/026708392790169830>

178. Reeh, S., Music, D., Gebhardt, T., Kasprzak, M., Jäpel, T., Zaefferer, S., Raabe, D., Richter, S., Schwedt, A., Mayer, J., Wietbrock, B., Hirt, G., & Schneider, J. M. (2012). Elastic properties of face-centred cubic Fe–Mn–C studied by nanoindentation and ab initio calculations. *Acta Materialia*, *60*(17), 6025–6032. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.07.038>

179. Gebhardt, T., Music, D., Kossmann, D., Ekholm, M., Abrikosov, I. A., Vitos, L., & Schneider, J. M. (2011). Elastic properties of fcc Fe–Mn–X (X=Al, Si) alloys studied by theory and experiment. *Acta Materialia*, *59*(8), 3145–3155. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.01.054>

180. Lutsak, D. L., Prysyzhnyuk, P. M., Karpash, M. O., Pylypiv, V. M., & Kotsyubynsky, V. O. (2016). Formation of structure and properties of composite coatings TiB<sub>2</sub>-TiC-steel obtained by overlapping of electric-arc surfacing and self-propagating high-temperature synthesis. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*, *38*(9), 1265–1278. <https://doi.org/10.15407/mfint.38.09.1265>

181. Kurlov, A. S., & Gusev, A. I. (2017). Effect of nonstoichiometry on the lattice constant of cubic vanadium carbide VC  $y$ . *Physics of the Solid State*, *59*(8), 1520–1525. <https://doi.org/10.1134/s1063783417080133>

182. Prysyzhnyuk, P., Lutsak, D., Shlapak, L., Aulin, V., Lutsak, L., Borushchak, L., & Shihab, T. A. (2018). Development of the composite material and coatings based on niobium carbide. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, *6*(12 (96)), 43–49. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.150807>

183. Самсонов, Г., & Виноцкий, И. (1976). Тугоплавкие соединения. М.: *Металлургия*, *560*, 35.

184. Gilman, J. J., & Roberts, B. W. (1961). Elastic constants of TiC and TiB<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*, *32*(7), 1405–1405. <https://doi.org/10.1063/1.1736249>

185. Sun, Z., Ahuja, R., & Lowther, J. E. (2010). Mechanical properties of vanadium carbide and a ternary vanadium tungsten carbide. *Solid State Communications*, *150*(15), 697–700. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.01.043>

186. Wolf, W., Podloucky, R., Antretter, T., & Fischer, F. D. (1999). First-principles study of elastic and thermal properties of refractory carbides and nitrides.

<https://doi.org/10.1080/13642819908214844>

187. Cuppari, M. G. D. V., & Santos, S. F. (2016). Physical properties of the NbC carbide. *Metals*, 6(10). <https://doi.org/10.3390/met6100250>

188. Samsonov, G., & Upadkhaya, G. S. (1968). Properties of alloys of niobium and titanium carbides in their homogeneity region. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 7(9), 723–726.

189. Savin, A., Nesper, R., Wengert, S., & Fässler, T. F. (1997). ELF: The Electron Localization Function. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 36(17), 1808–1832. <https://doi.org/10.1002/anie.199718081>

190. Ahmed, R., Mahamudujjaman, M., Afzal, M. A., Islam, M. S., Islam, R. S., & Naqib, S. H. (2023). DFT based comparative analysis of the physical properties of some binary transition metal carbides XC (X = Nb, Ta, Ti). *Journal of Materials Research and Technology*, 24, 4808–4832. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.04.147>

191. Kabir, M., Hossain, M., Ali, M., Uddin, M., Ali, M., Hasan, M., Islam, A. A., & Naqib, S. (2023). First principles study of mechanical, thermal, electronic, optical and superconducting properties of C40-typegermanide-based MGe<sub>2</sub> (M= V, Nb and Ta). *Results in Physics*, 106701.

192. Hughbanks, T., & Hoffmann, R. (1983). Chains of trans-edge-sharing molybdenum octahedra: Metal-metal bonding in extended systems. *Journal of the American Chemical Society*, 105(11), 3528–3537.

193. Grechnev, A., Ahuja, R., & Eriksson, O. (2003). Balanced crystal orbital overlap population—A tool for analysing chemical bonds in solids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(45), 7751.

194. Jhi, S.-H., & Ihm, J. (1997). Electronic structure and structural stability of TiC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> alloys. *Phys. Rev. B*, 56(21), 13826–13829. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.13826>

195. Ivashchenko, V. I., Turchi, P. E. A., Medukh, N. R., Shevchenko, V. I., Gorb, L., & Leszczynski, J. (2019). A first-principles study of the stability and

mechanical properties of ternary transition metal carbide alloys. *Journal of Applied Physics*, 125(23), 235101. <https://doi.org/10.1063/1.5096646>

196. Dang, D. Y., Fan, J. L., & Gong, H. R. (2014). Thermodynamic and mechanical properties of TiC from ab initio calculation. *Journal of Applied Physics*, 116(3), 033509. <https://doi.org/10.1063/1.4890307>

197. Ali, M. A., Hossain, M. M., Hossain, M. A., Nasir, M. T., Uddin, M. M., Hasan, M. Z., Islam, A. K. M. A., & Naqib, S. H. (2018). Recently synthesized  $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) solid solutions: Theoretical study of the effects of M mixing on physical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 743, 146–154. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.396>

198. Ma, S.-Q., Liu, Y., Ye, J.-W., & Wang, B. (2014). Mechanical properties and electronic structure of N and Ta doped TiC: a first-principles study. *Communications in Theoretical Physics*, 62(6), 895.

199. Teresiak, A., & Kubsch, H. (1995). X-ray investigations of high energy ball milled transition metal carbides. *Nanostructured Materials*, 6(5), 671–674. [https://doi.org/10.1016/0965-9773\(95\)00147-6](https://doi.org/10.1016/0965-9773(95)00147-6)

200. Torrance, A. A. (1980). The correlation of abrasive wear tests. *Wear*, 63(2), 359–370. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(80\)90062-9](https://doi.org/10.1016/0043-1648(80)90062-9)

201. te Velde, G., & Baerends, E. J. (1991). Precise density-functional method for periodic structures. *Phys. Rev. B*, 44(15), 7888–7903. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.7888>

202. Ali, M. A., & Naqib, S. H. (2020). Recently synthesized  $(Ti_{1-x}Mo_x)_2AlC$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) solid solutions: Deciphering the structural, electronic, mechanical and thermodynamic properties via ab initio simulations. *RSC Adv.*, 10(52), 31535–31546. <https://doi.org/10.1039/D0RA06435A>

203. Sundman, B., Lu, X.-G., & Ohtani, H. (2015). The implementation of an algorithm to calculate thermodynamic equilibria for multi-component systems with non-ideal phases in a free software. *Computational Materials Science*, 101, 127–137. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.01.029>

204. Sundman, B., Dupin, N., & Hallstedt, B. (2021). Algorithms useful for calculating multi-component equilibria, phase diagrams and other kinds of diagrams. *Calphad*, 75, 102330.

205. Dinsdale, A. T. (1991). SGTE data for pure elements. *Calphad*, 15(4), 317–425. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90030-N](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N)

206. Redlich, O., & Kister, A. T. (1948). Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Industrial & Engineering Chemistry*, 40(2), 345–348. <https://doi.org/10.1021/ie50458a036>

207. Hillert, M., & Jarl, M. (1978). A model for alloying in ferromagnetic metals. *Calphad*, 2(3), 227–238. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(78\)90011-1](https://doi.org/10.1016/0364-5916(78)90011-1)

208. Cao, S., & Zhao, J.-C. (2015). Determination of the Fe-Cr-Mo phase diagram at Intermediate temperatures using dual-anneal diffusion multiples. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 37(1), 25–38. <https://doi.org/10.1007/s11669-015-0423-1>

209. Kante, S., & Leineweber, A. (2020). The iron silicocarbide in cast irons revisited. *Journal of Alloys and Compounds*, 815, 152468. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152468>

210. Geng, T., Li, C., Zhao, X., Xu, H., Du, Z., & Guo, C. (2010). Thermodynamic assessment of the Nb–Si–Mo system. *Calphad*, 34(3), 363–376. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2010.07.003>

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

212. Djurovic, D., Hallstedt, B., Appen, J. von, & Dronskowski, R. (2011). Thermodynamic assessment of the Fe–Mn–C system. *Calphad*, 35(4), 479–491. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.08.002>

213. Huang, W. (1989). An assessment of the Fe-Mn system. *Calphad*, 13(3), 243–252. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(89\)90004-7](https://doi.org/10.1016/0364-5916(89)90004-7)

214. Zhang, C., Peng, Y., Zhou, P., Zhang, W., & Du, Y. (2015). Thermodynamic assessment of the C–Nb–Mo system over the entire composition and temperature ranges. *Calphad*, *51*, 104–110.
215. Zou, L., Guo, C., Li, C., & Du, Z. (2019). Experimental liquidus surface projection and thermodynamic modeling of the Fe–Mo–Nb system. *Metallurgical and Materials Transactions A*, *50*(7), 3358–3372.
216. Dumitrescu, L. F. S., Hillert, M., & Sounders, N. (1998). Comparison of Fe–Ti assessments. *Journal of Phase Equilibria*, *19*(5), 441–448. <https://doi.org/10.1361/105497198770341923>
217. Huang, W. (1991). A Thermodynamic analysis of the Mn–V and Fe–Mn–V systems. *Calphad*, *15*(2), 195–208. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90018-F](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90018-F)
218. Kumar, K. H., Wollants, P., & Delaey, L. (1994). Thermodynamic calculation of Nb–Ti–V phase diagram. *Calphad*, *18*(1), 71–79.
219. Khvan, A. V., Chang, K., & Hallstedt, B. (2013). Thermodynamic assessment of the Fe–Nb–V system. *Calphad*, *43*, 143–148.
220. Khvan, A. V., & Hallstedt, B. (2013). Thermodynamic assessment of Fe<sub>3</sub>Mn<sub>3</sub>Nb<sub>3</sub>N and Nb<sub>3</sub>C<sub>3</sub>N systems. *Calphad*, *40*, 10–15. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2012.11.001>
221. Liu, S., Hallstedt, B., Music, D., & Du, Y. (2012). Ab initio calculations and thermodynamic modeling for the Fe–Mn–Nb system. *Calphad*, *38*, 43–58.
222. Djurovic, D., Hallstedt, B., Appen, J. von, & Dronskowski, R. (2010). Thermodynamic assessment of the Mn–C system. *Calphad*, *34*(3), 279–285. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2010.05.002>
223. Huang, W. (1990). Thermodynamic assessment of the Mn–C system. *Scand. J. Metall.*, *19*(1), 26–32.
224. Fernández Guillermet, A., & Huang, W. (1991). Thermodynamic analysis of stable and metastable carbides in the Mn–VC system and predicted phase diagram. *International Journal of Thermophysics*, *12*(6), 1077–1102.

225. Lee, B.-J. (2001). Thermodynamic assessment of the Fe-Nb-Ti-C-N system. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32(10), 2423–2439. <https://doi.org/10.1007/s11661-001-0033-x>
226. Khvan, A., Hallstedt, B., & Chang, K. (2012). Thermodynamic assessment of Cr–Nb–C and Mn–Nb–C systems. *Calphad*, 39, 54–61.
227. Houserová, J., Vřešťál, J., & Šob, M. (2005). Phase diagram calculations in the Co–Mo and Fe–Mo systems using first-principles results for the sigma phase. *Calphad*, 29(2), 133–139.
228. Forsberg, A., & Ågren, J. (1993). Thermodynamic evaluation of the Fe–Mn–Si system and the  $\gamma/\varepsilon$  martensitic transformation. *Journal of Phase Equilibria*, 14(3), 354–363. <https://doi.org/10.1007/bf02668233>
229. Fernandes, P., Coelho, G., Ferreira, F., Nunes, C., & Sundman, B. (2002). Thermodynamic modeling of the Nb–Si system. *Intermetallics*, 10(10), 993–999.
230. Huang, W. (1991). A thermodynamic evaluation of the Fe–VC system. *International Journal of Materials Research*, 82(5), 391–401.
231. Andersson, J.-O. (1983). A thermodynamic evaluation of the iron—Vanadium system. *Calphad*, 7(4), 305–315.
232. Zhang, Y., Liu, H., & Jin, Z. (2001). Thermodynamic assessment of the Nb–Ti system. *Calphad*, 25(2), 305–317.
233. Bratberg, J., & Frisk, K. (2002). A thermodynamic analysis of the Mo–V and Mo–VC system. *Calphad*, 26(3), 459–476.
234. Gustafson, P. (1985). A thermodynamic evaluation of the Fe–C system. *Scand. J. Metall.*, 14(5), 259–267.
235. Hallstedt, B., Djurovic, D., von Appen, J., Dronskowski, R., Dick, A., Körmann, F., Hickel, T., & Neugebauer, J. (2010). Thermodynamic properties of cementite (Fe<sub>3</sub>C). *Calphad*, 34(1), 129–133.
236. Du, H. (1993). A reevaluation of the Fe–N and Fe–CN systems. *Journal of Phase Equilibria*, 14(6), 682–693.

237. Chung, H.-J., Shim, J.-H., & Lee, D. N. (1999). Thermodynamic evaluation and calculation of phase equilibria of the Ti–Mo–C–N quaternary system. *Journal of Alloys and Compounds*, 282(1–2), 142–148.
238. Hillert, M., & Qiu, C. (1992). A reassessment of the Fe–Cr–Mo–C system. *Journal of Phase Equilibria*, 13(5), 512–521.
239. Qiu, C. (1992). An analysis of the Cr–Fe–Mo–C system and modification of thermodynamic parameters. *ISIJ International*, 32(10), 1117–1127.
240. Andersson, J.-O. (1988). A thermodynamic evaluation of the Fe–Mo–C system. *Calphad*, 12(1), 9–23.
241. Lacaze, J., & Sundman, B. (1991). An assessment of the Fe–C–Si system. *Metallurgical Transactions A*, 22(10), 2211–2223. <https://doi.org/10.1007/bf02664987>
242. Miettinen, J. (1998). Reassessed thermodynamic solution phase data for ternary Fe–Si–C system. *Calphad*, 22(2), 231–256.
243. Ghosh, G. (2002). Thermodynamic and kinetic modeling of the Cr–Ti–V system. *Journal of Phase Equilibria*, 23(4), 310–328.
244. Ansara, I., Dinsdale, A., & Rand, M. (1998). *Al–Mg COST 507 Thermochemical database for light metal alloys*.
245. Dumitrescu, L. F., Hillert, M., & Sundmann, B. (1999). A reassessment of Ti–CN based on a critical review of available assessments of Ti–N and Ti–C. *Zeitschrift Fuer Metallkunde*, 90.
246. Shim, J.-H., Oh, C.-S., & Lee, D. N. (1996). A thermodynamic evaluation of the Ti–Mo–C system. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 27(6), 955–966.
247. Huang, W. (1991). An assessment of the VC aystem/auswertung des systems VC. *International Journal of Materials Research*, 82(3), 174–181.
248. Seifert, H. J., Lukas, H. L., & Petzow, G. (1996). Thermodynamic optimization of the Ti–Si system/thermodynamische optimierung des systems Ti–Si. *International Journal of Materials Research*, 87(1), 2–13.

249. Du, Y., & Schuster, J. C. (2002). Experimental investigation and thermodynamic description of the Cr-Si-Ti system. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 31(1), 25–33.
250. Rand, M., & Saunders, N. (1998). System Si–V. In *COST 507 Thermochemical Database for Light Metal Alloys* (Vol. 2, pp. 270–273). European Communities Luxembourg.
251. Gröbner, J., Lukas, H. L., & Aldinger, F. (1996). Thermodynamic calculation of the ternary system Al-Si-C. *Calphad*, 20(2), 247–254.
252. Zhu, Z., Du, Y., Zhang, L., Chen, H., Xu, H., & Tang, C. (2008). Experimental identification of the degenerated equilibrium and thermodynamic modeling in the Al–Nb system. *Journal of Alloys and Compounds*, 460(1–2), 632–638.
253. Du, Y., Schuster, J. C., & Perring, L. (2000). Experimental investigation and thermodynamic description of the constitution of the ternary system Cr-Si-C. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(8), 2067–2073.
254. Zheng, W., Lu, X., He, Y., & Li, L. (2017). Thermodynamic modeling of Fe-C-Mn-Si alloys. *Journal of Iron and Steel Research International*, 24(2), 190–197.
255. Miettinen, J. (1998). Approximate thermodynamic solution phase data for steels. *Calphad*, 22(2), 275–300. [https://doi.org/10.1016/s0364-5916\(98\)00028-5](https://doi.org/10.1016/s0364-5916(98)00028-5)
256. Markström, A., Andersson, D., & Frisk, K. (2008). Combined ab-initio and experimental assessment of A1- xBxC mixed carbides. *Calphad*, 32(4), 615–623.
257. Jin, Z.-P., & Qiu, C. (1993). An experimental study and thermodynamic evaluation of the Fe-Mo-Ti system at 1000 °C. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 24(10), 2137–2144. <https://doi.org/10.1007/bf02648587>
258. Dumitrescu, L. F., & Hillert, M. (1999). Reassessment of the Solubility of TiC and TiN in Fe. *ISIJ International*, 39(1), 84–90.
259. Frisk, K. (2008). Thermodynamic modelling of multicomponent cubic Nb, Ti and V carbides/carbonitrides. *Calphad*, 32(2), 326–337.
260. Rajkumar, V., & Kumar, K. H. (2014). Thermodynamic modeling of the Fe–Mo system coupled with experiments and ab initio calculations. *Journal of Alloys and Compounds*, 611, 303–312.

261. Witusiewicz, V. T., Bondar, A. A., Hecht, U., Potazhevska, O. A., & Velikanova, T. Y. (2016). Thermodynamic modelling of the ternary B–Mo–Ti system with refined B–Mo description. *Journal of Alloys and Compounds*, 655, 336–352. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.158>

262. Miettinen, J., Visuri, V.-V., Fabritius, T., & Vassilev, G. (2020). Thermodynamic description of ternary Fe-BX systems. Part 7: Fe-BC. *Archives of Metallurgy and Materials*, 65.

263. Repovský, P., Homolová, V., Čiripová, L., Kroupa, A., & Zemanová, A. (2016). Experimental study and thermodynamic modelling of the B-Fe-Mn ternary system. *Calphad*, 55, 252–259. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.10.002>

264. Zhang, Y., Kitchaev, D. A., Yang, J., Chen, T., Dacek, S. T., Sarmiento-Pérez, R. A., Marques, M. A., Peng, H., Ceder, G., Perdew, J. P., & others. (2018). Efficient first-principles prediction of solid stability: Towards chemical accuracy. *Npj Computational Materials*, 4(1), 1–6.

265. Stevanović, V., Lany, S., Zhang, X., & Zunger, A. (2012). Correcting density functional theory for accurate predictions of compound enthalpies of formation: Fitted elemental-phase reference energies. *Physical Review B*, 85(11), 115104.

266. Рудиш, М., Кашуба, А., Щепанський, П., Петрусь, Р., Стадник, В., & Пясецький, М. (2021). Розрахунок коливних спектрів кристалів AgGaS<sub>2</sub> зі структурою халькопїриту. *Journal of Physical Studies*, 25(3).

267. Khazaei, M., Wang, V., Sevik, C., Ranjbar, A., Arai, M., & Yunoki, S. (2018). Electronic structures of iMAX phases and their two-dimensional derivatives: A family of piezoelectric materials. *Phys. Rev. Mater.*, 2(7), 074002. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.074002>

268. Xuming, P., Yong, Z., Shaogang, W., & Qiuhong, W. (2009). Effect of Mn on valence-electron structure and properties of hard phase in Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>-based cermets. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27(4), 777–780.

269. Yu, H., Zheng, Y., Liu, W., Zheng, J., & Xiong, W. (2010). Effect of Mn content on the microstructure and mechanical properties of Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> based cermets. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 28(2), 286–290.

270. Benz, R., Elliott, J. F., & Chipman, J. (1973). Thermodynamics of the solid phases in the system Fe- Mn- C. *Metallurgical Transactions*, 4(8), 1975–1986.
271. Kim, B., Celada, C., Martín, D. S., Sourmail, T., & Rivera-Díaz-del-Castillo, P. E. J. (2013). The effect of silicon on the nanoprecipitation of cementite. *Acta Materialia*, 61(18), 6983–6992. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.08.012>
272. Василик, А., Дрогомирецький, Я., & Криль, Я. (2004). Теплові розрахунки при зварюванні. *Івано-Франківськ: Факел*.
273. Huang, W. (1991). Thermodynamic properties of the Fe-Mn-VC system. *Metallurgical Transactions A*, 22(9), 1911–1920.
274. Warren, R. (1968). Microstructural development during the liquid-phase sintering of two-phase alloys, with special reference to the NbC/Co system. *Journal of Materials Science*, 3(5), 471–485. <https://doi.org/10.1007/bf00549730>
275. Byeong-Joo, L., & Nyung, L. D. (1989). A thermodynamic study on the FeMnC system. *Calphad*, 13(4), 355–365.
276. Leunda, J., Soriano, C., Sanz, C., & Navas, V. G. (2011). Laser cladding of vanadium-carbide tool steels for die repair. *Physics Procedia*, 12, 345–352.
277. Jonsson, S. (1998). Assessment of the Fe-Ti-C system, calculation of the Fe-TiN system, and prediction of the solubility limit of Ti (C, N) in liquid Fe. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 29, 371–384.
278. Sato, T., Nishizawa, T., & Tamaki, K. (1962). Carbides in molybdenum steels. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 3(4), 196–202.
279. Fuchs, A., & Ilschner, B. (1965). Gitterkonstanten von Fe–Mo-legierungen mit Mo-gehalten bis 20 gew. Prozent. *Acta Crystallographica*, 19(3), 488–488.
280. Wang, J., Bruel, G., Wang, Z., Gilbert, E. P., Cizek, P., Corujeira-Gallo, S., Fabijanic, D., & Barnett, M. (2023). Hardening due to vanadium carbides formed during short-time aging of Hadfield steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 54(4), 1213–1222. <https://doi.org/10.1007/s11661-023-06976-3>
281. Shi, Z., Yin, H., Xu, Z., Zhang, T., Yang, G., Zheng, Q., Rao, R. S., Yang, J., Gao, F., Wu, M., & others. (2019). Microscopic theory of hardness and optimized hardness model of MX1B and M2X2B2 (M= W, Mo; X1= Fe, Co, X2= Fe, Co, Ni)

transition-metal ternary borides by the first-principles calculations and experimental verification. *Intermetallics*, 114, 106573.

282. He, T., Jiang, Y., Zhou, R., & Feng, J. (2015). The electronic structure, mechanical and thermodynamic properties of  $\text{Mo}_2\text{XB}_2$  and  $\text{MoX}_2\text{B}_4$  (X= Fe, Co, Ni) ternary borides. *Journal of Applied Physics*, 118(7), 075902.

283. Yang, G., Yin, H., Xu, Z., Zhang, T., Yang, J., Gao, F., Zheng, Q., & Qu, X. (2019). A first-principles-calculation exploration of ternary borides as potential alternatives to WC-Co. *Journal of Alloys and Compounds*, 791, 761–772. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.389>

284. Teter, D. M. (1998). Computational alchemy: The search for new superhard materials. *MRS Bulletin*, 23(1), 22–27.

285. Miao, N., Sa, B., Zhou, J., & Sun, Z. (2011). Theoretical investigation on the transition-metal borides with  $\text{Ta}_3\text{B}_4$ -type structure: A class of hard and refractory materials. *Computational Materials Science*, 50(4), 1559–1566. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.12.015>

286. Prysyazhnyuk, P., Ivanov, O., Matvienkiv, O., Marynenko, S., Korol, O., & Koval, I. (2022). Impact and abrasion wear resistance of the hardfacings based on high-manganese steel reinforced with multicomponent carbides of Ti-Nb-Mo-VC system. *Procedia Structural Integrity*, 36, 130–136. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2022.01.014>

287. Бондаренко, В., Гнатенко, И. О., Присяжнюк, П. М., & Иванов, О. О. (2017). Перспективы исследования проблем идентификации границ зерен в твердых сплавах системы WC-Co для бурового нефтегазового оборудования. *Розвідка Та Розробка Нафтових і Газових Родовищ*, 402, 13–20.

288. Шлапак, Л., Присяжнюк, П., Луцак, Л., & Луцак, Д. (2017). Ремонт корозійно-механічних дефектів магістральних трубопроводів методом наплавлення порошковими електродами. *Вісті Донецького Гірничого Інституту*, 1, 254–257.

289. Murthy, G., Das, G., Das, S. K., Parveen, N., & Singh, S. (2011). Hardbanding failure in a heavy weight drill pipe. *Engineering Failure Analysis*, 18(5), 1395.

290. Zhang, K., Wang, Z., & Wang, D. (2020). Research progress of the drill string hardbanding materials. In *Strength of Materials*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.90013>

291. Caltaru, M. M., Ripeanu, R. G., Badicioiu, M., & Zisopol, D. G. (2020). Experimental researches to establish the optimum hardbanding technology and materials of the heavy weight drill pipe. *MATEC Web of Conferences*, 318, 01017.

292. Haberer, J. F., Gates, J., & Fifield, R. (2014). Resistance to Abrasive Wear and Metallurgical Property Assessment of nine casing-friendly hard-banding alloy chemistries: Abrasion resistance assessment using ASTM G65 methodology (standard test method for measuring abrasion with dry sand/rubber wheel apparatus). *All Days*. <https://doi.org/10.2118/170520-ms>

293. Baressi Šegota, S., Anđjelić, N., Lorencin, I., Saga, M., & Car, Z. (2020). Path planning optimization of six-degree-of-freedom robotic manipulators using evolutionary algorithms. *International Journal of Advanced Robotic Systems*, 17(2), 1729881420908076.

294. Bołoz, L. (2019). Directions for increasing conical picks' durability. *New Trends in Production Engineering*, 2(1), 277-286. *New Trends in Production Engineering*, 2(1), 277–286.

295. Zhang, J., Saeed, M. H., & Li, S. (2018). Recent progress in development of high-performance tungsten carbide-based composites: Synthesis, characterization, and potential applications. In *Advances in Ceramic Matrix Composites* (pp. 307–329). Elsevier.

296. Mucha, K., Augustyn-Nadzieja, J., Szczotok, A., & Krauze, K. (2021). An improved procedure for the quality control of sintered carbide tips for mining applications, based on quantitative image analysis of the microstructure. *Materials*, 14(5), 1236.

297. Wiggins, T., & Garrison-Terry, S. (2015). *Effects of Composition and Solid Solution Strengthening on the Compression Strength of Iron-Based Hardfacing Alloys* (p. 23). California Polytechnic State University.

298. Krauze, K., Boloz, L., Wydro, T., & Mucha, K. (2017). Durability testing of tangential-rotary picks made of different materials. *Mining–Informatics, Automation and Electrical Engineering*, 55(1), 26–34.

299. Öztürk, Z. T. (2021). Wear behavior and microstructure of Fe-C-Si-Cr-B-Ni hardfacing alloys. *Materials Testing*, 63(3), 231–234.

300. Krauze, K., Wydro, T., Mucha, K., & others. (2019). Investigations into the wear rate of conical picks with abrasion-resistant coatings in laboratory conditions. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 679(1), 012012.

301. Vasilescu, M., & Dobrescu, M. (2015). Hardfacing corrosion and wear resistant alloys. *Advanced Materials Research*, 1114, 196–205.

302. Okechukwu, C., Dahunsi, O., Oke, P., Oladele, I., & Dauda, M. (2017). Review on hardfacing as method of improving the service life of critical components subjected to wear in service. *Nigerian Journal of Technology*, 36(4), 1095–1103.

303. Рейнш, А. К. (1986). *Повышение износостойкости строительных и дорожных машин*. Изд-во "Машиностроение".

## **ДОДАТКИ**

## Додаток А

## Впровадження результатів дисертаційної роботи

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Директор ПрАТ  
«Поберезький завод  
пресових агрегатів»

Білецький М. С.

« 01. » серпня 2023 р.



## АКТ

**про використання результатів докторської дисертаційної роботи  
Присяжнюка Павла Миколайовича «Наукові основи формування  
зносоударотривких покриттів системи «високомарганцева сталь –  
тугоплавкі сполуки» електродуговим наплавленням»**

Встановлені в дисертаційній роботі Присяжнюка П.М. закономірності формування структури та властивостей зносоударотривких сплавів для наплавлення систем легування, які забезпечують матрично-армовану структуру наплавленого шару, де роль матриці виконує марганцевий аустеніт, а армівними включеннями є тугоплавкі сполуки (боридні та карбідні фази перехідних металів) використано Приватним акціонерним товариством «Поберезький завод пресових агрегатів» з метою підвищення довговічності деталей нафтогазового обладнання. Зокрема, було здійснено механізоване наплавлення замків бурових труб ЗПК-127, діаметром  $D=127$  мм (ГОСТ Р 50864-96) розробленими порошковими стрічковими електродами січення  $8 \times 3$  мм, що дозволило впровадити технологічний процес відновлення зношених замків бурових труб та забезпечити їх повторне використання зі збереженням роботоздатності, яка перевищує ресурс роботи замків наплавлених серійними матеріалами на основі високохромистих сплавів у 1.1–1.2 рази.

Впровадження, розроблених у докторській дисертаційній роботі Присяжнюка П.М., порошкових стрічок і гнучкої технології механізованого електродугового наплавлення вітчизняними електродними матеріалами, які за рівнем експлуатаційних характеристик знаходяться на рівні зарубіжних аналогів, дозволяє суттєво підвищити ресурс роботи бурових інструментів, і відповідно, рентабельність проведення бурових робіт.

Директор ПрАТ  
«Поберезький завод  
пресових агрегатів»

Мирослав БІЛЕЦЬКИЙ

**АТ «ІВАНО-ФРАНКІВСЬКИЙ ЛОКОМОТИВОРЕМОНТНИЙ ЗАВОД»**

76018 м. Івано-Франківськ, вул. Залізнична, 22, тел. 0342532370, тел./факс: 0342243335

Код ЄДРПОУ 13655435, e-mail: info@lrz.if.ua; www.lrz.if.ua

№ \_\_\_\_\_

**АКТ****промислової апробації порошкових стрічок для відновлення робочих поверхонь корпусу автозчепу СА-3**

Даний акт засвідчує, що розроблені у дисертаційній роботі на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук Присяжнюка П.М. порошкові стрічки, які забезпечують склад поверхневого шару типу 360Г15М6Б6Т3С3Ф було апробовано на базі АТ «Івано-Франківський локомотиворемонтний завод» протягом 2019 – 2023 рр.. Наведений сплав було використано як матеріал для зміцнення робочих поверхонь корпусу автозчепу СА-3. Наплавлення проводилось на тягові поверхні великого та малого зуба шляхом ручного дугового наплавлення порошковими електродами на постійному струмі зворотної полярності 160-180 А. Контроль ефективності технології відновлення проводився шляхом вимірювання геометричних розмірів корпусу автозчепу із використанням калібрів (892р, 893р та 884р) із інтервалом 10 тис. км пробігу. Результати промислових випробувань показали, що використання сплаву 360Г15М6Б6Т3С3Ф дозволяє підвищити зносотривкість робочих поверхонь 1.2 – 1.3 рази порівняно із аналогічними поверхнями наплавленими серійною порошковою стрічкою ВЕЛТЕК-Н490 ТУУ 28.7-31749248 – 001 – 2002.

Враховуючи, що розроблений у дисертаційній роботі Присяжнюка П.М. може забезпечити суттєве підвищення ресурсу автозчепних пристроїв, доцільним є розгляд питання щодо його впровадження на АТ «Івано-Франківський локомотиворемонтний завод» для виконання ремонтних робіт.

Генеральний директор



Р.В.Терешко



товариство з обмеженою відповідальністю  
**Міжгалузевий науково-виробничий центр**  
**"ЕПСІЛОН ЛТД"**

Україна, 76014, м. Івано-Франківськ, вул. Макуха, 2Е, тел./факс (0342) 559 000

Web: [www.epsilon.ltd.ua](http://www.epsilon.ltd.ua) E-mail: [office.epsilon@gmail.com](mailto:office.epsilon@gmail.com)

Інд. под. № 326049009156, свідоцтво № 12876493, код 32604908

IBAN UA17305299000026007025508817 в АБ "Укргазбанк"

IBAN UA903366770000026008052519230 в Івано-Франківській філії КБ "Приватбанк"

№ \_\_\_\_\_  
 на № \_\_\_\_\_ від \_\_\_\_\_



**АКТ**

**впровадження нових порошкових стрічок**

Даний акт складено у тому, що у період з 2016 р. по 2023 р. ТОВ «МНВЦ «Епсілон ЛТД» впровадило у виробництво нові порошкові стрічки систем легування *Fe-Mn-Ti-Nb-Mo-V-C-Si* та *Fe-Mn-Mo-B-C*, які розроблено у дисертаційній роботі на здобуття ступеня доктора наук Присяжнюка П.М., призначені для відновлення та зміцнення методом електродугового наплавлення. Вказані стрічки забезпечують у структурі наплавленого шару марганцевий аустеніт, здатний до експлуатаційного зміцнення та армівні включення твердих (понад 20 ГПа) тугоплавких фаз (комплексних карбідів та боридів).

1. Порошкова стрічка СП-КР-1-1К, тип: 360Г15М6Б6Т3С3Ф використовувалась для зміцнення поверхонь деталей, що працюють в умовах високих контактних навантажень та ударно-абразивного зношування, де ударне навантаження є домінуючим (робочі поверхні молоткових та шоккових дробарок, зуби кар'єрних екскаваторів, і т. п., що працюють у середовищі піщано-гравійної суміші). За даними підприємств, яким надавались послуги із реставрації та зміцнення деталей даного типу, її використання дозволяє підвищити зносотривкість зубів екскаваторів в 1.2 – 1.3 рази порівняно із покриттями, наплавленими серійними електродами (Т-590, Т-620), а також проводити відновлення та зміцнення робочих поверхонь шоккових дробарок із отриманням ресурсу в 1 – 1.8 рази вищого порівняно із новими, а також роторів дробарок для виробництва щебеню.

2. Порошкова стрічка СП-КР-1-1Б, тип: 70М24Г13РЗ використовувалась для зміцнення поверхонь деталей, що працюють в умовах ударно-абразивного зношування, де абразивна складова є домінуючою (робочі органи гірничих машин, деталі енергетичного обладнання, дашки лап бурових доліт, колеса млинових вентиляторів і т. п.), а також для виробів, що працюють при екстремальних навантаженнях (бронепластини).

За даними установ, яким була надана для випробувань дана стрічка, було встановлено, що її використання дає змогу підвищити зносотривкість корпусів конічних різців гірничих машин в 2.5 – 2.75 рази, порівняно із різцями, наплавленими серійним вольфрамовим сплавом *Capilla HR MAG*, а також забезпечити балістичну стійкість бронепластин із сталі *ArmoX® 440T* відповідно до 4-го класу захисту.

Вказані стрічки характеризуються високим рівнем технологічності та можуть бути виготовлені у вигляді як стрічки для механізованого наплавлення, так і електродів довжиною 400 мм. Процес наплавлення проводиться із використанням стандартних випрямлячів типу ВДУ при силі струму 150 – 180 А та напрузі 30 – 40 В, що забезпечує коефіцієнт наплавлення 8.0 – 8.5 г/(А·год) та коефіцієнт використання матеріалу 0.93. Враховуючи, що дані безвольфрамові матеріали для наплавлення забезпечують поєднання зносо- і ударотривкості на рівні аналогів світових брендів, їх широке використання передбачає суттєве ресурсозбереження у низці галузей за рахунок зменшення матеріальних витрат на ремонт та виготовлення запасних частин.

Заст. директора по науці ТОВ «МНВЦ «Епсілон ЛТД»

*Сенютович* А. Р. Сенютович

Директор із виробництва ТОВ «МНВЦ «Епсілон ЛТД», к.т.н. *Луцак* Л. Д. Луцак



УКРАЇНА  
КОМУНАЛЬНЕ ПІДПРИЄМСТВО  
«МУНІЦИПАЛЬНА ДОРОЖНЯ КОМПАНІЯ»

76006 м. Івано-Франківськ, вул. Максимовича, 13, тел. 0973590584, ел.пошта [kpmdk.if@gmail.com](mailto:kpmdk.if@gmail.com)

22 вересня 2023р

АКТ

*промислових випробувань порошкових стрічок для відновлення та  
зміцнення оберткових різців дорожніх фрез*

Дійсним актом комунальне підприємство «Муніципальна дорожня компанія» засвідчує, що матеріали для наплавлення у вигляді порошкових стрічок (тип наплавленого матеріалу 70M24Г13P3), розроблених у дисертаційній роботі для здобуття наукового ступеня доктора наук Присяжнюка П.М. було успішно апробовано для зміцнення дорожньо-ремонтної техніки. Зокрема методом електродугового наплавлення було проведено зміцнення корпусів різців дорожньої фрези Wirtgen 1000 DC шляхом накладання на конічну поверхню корпусу різця швів по кільцевій траєкторії а також зміцнення поверхонь скребків для видалення зруйнованого матеріалу із робочої зони. Після експлуатації фрези в умовах фрезерування шару асфальтного покриття загальною площею ~ 5000 м<sup>2</sup> було встановлено, що знос наплавлених різців, виміряний за втратою маси є меншим на 30 – 40 % порівняно із серійними, а знос скребків (виміряний за розмірами), наплавлених сплавом 70M24Г13P3 є меншим на 35 – 45 % порівняно із скребками, наплавленими серійними електродами Т-620. Крім того, сплав 70M24Г13P3 було використано для відновлення геометрії корпусів зношених різців, що дозволило забезпечити їх повторне використання із забезпеченням 80 – 100 % ресурсу роботи нових різців.

Базуючись на результатах промислових випробувань КП «Муніципальна дорожня компанія» у 2024 році розгляне питання, щодо впровадження матеріалу (70M24Г13P3), розробленого у дисертаційній роботі Присяжнюка П.М. для зміцнення та відновлення робочих поверхонь дорожніх фрез та іншої дорожньо-ремонтної техніки.

Директор

КП «Муніципальна дорожня компанія»



Віталій БУРКО



“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Проректор із науково-педагогічної роботи  
Івано-Франківського національного технічного  
університету нафти і газу

к.т.н., доц. Зікратий С. В.

“17” вересня 2023 р.

АКТ

про впровадження у навчальний процес  
в Івано-Франківському національному технічному університеті нафти і газу результатів  
докторської дисертації “Наукові основи формування зносоударотривких покриттів  
системи «високомарганцева сталь – тугоплавкі сполуки» електродуговим наплавленням”  
доцента кафедри будівництва та енергоефективних споруд  
к.т.н. Присяжнюка Павла Миколайовича

Комісія у складі зав. кафедри будівництва та енергоефективних споруд д.т.н. Артима В.І., доцента, к.т.н. Матвієнків О.М., доцента, к.т.н. Біщак Р.Т., доцента, к.т.н. Гнилиці І.Д. розглянула питання про впровадження теоретичних та експериментальних результатів дисертаційної роботи Присяжнюка П.М. у навчальний процес Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу.

Даний акт складено у тому, що під час проведення практичних, лабораторних та лекційних занять на кафедрі використовуються методи розрахунку діаграм стану сплавів із використанням бази даних термодинамічних функції, методика теоретичного визначення механічних властивостей, а також методи методика склерометричних досліджень матеріалів та покриттів, розроблених за безпосередньої участі доцента Присяжнюка П.М.

Результати дисертаційної роботи використано під час викладання лекційних курсів та лабораторних (практичних) занять для студентів спеціальності 131 - «Прикладна механіка» на першому та другому рівнях освіти, а також для аспірантів спеціальності 132 - «Матеріалознавство».

Голова комісії  
зав. кафедри будівництва  
та енергоефективних споруд  
д.т.н

В.І. Артим

Члени комісії

к.т.н., доцент

О.М. Матвієнків

к.т.н., доцент

І.Д. Гнилиця

к.т.н., доцент

Р.Т. Біщак

## Додаток Б

## Список опублікованих праць за темою дисертації:

## Статті :

1. Шіхаб, Т. А., Криль, Я. А., Парайко, Ю. І., Присяжнюк, П. М., Роп'як, Л. Я., Тирлич, В. В. (2015). Кінетика просочування  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  марганцевим мельхіором у процесі отримання керметів. *Фізика та хімія твердого тіла*, 16(2), 408–412. <https://doi.org/10.15330/pcss.16.2.408-412>
2. Prysyzhnyuk, P. M., Shihab, T. A., Panchuk, V. H. (2016). Formation of the structure of  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -MNMts 60-20-20 cermets. *Materials Science*, 52(2), 188–193. <https://doi.org/10.1007/s11003-016-9942-0> (*Scopus, Q3*)
3. Prysyzhnyuk, P., Lutsak, D., Vasylyk, A., Shihab, T., Burda, M. (2015). Calculation of surface tension and its temperature dependence for liquid Cu-20Ni-20Mn alloy. *Metallurgical and Mining Industry*, 12, 346–350. (*Scopus, Q3*)
4. Matviienkiv, O., Prysyzhnyuk, P., Myndiuk, V. (2016). Development of the zinc coating pipe connection technology with arc soldering method using. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3(5(81)), 50–54. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.70346> (*Scopus, Q3*)
5. Шлапак, Л. С., Шіхаб, Т., Присяжнюк, П. М., Яремій, І. П. (2016). Формування структури кермету на основі карбіду хрому з мідно-ніклемангановою зв'язкою. *Металлофізика и новейшие технологии*, 38(7), 969–980. <https://doi.org/10.15407/mfint.38.07.0969> (*Scopus, Q3*)
6. Lutsak, D., Prysyzhnyuk, P., Burda, M., Aulin, V. (2016). Development of a method and an apparatus for tribotechnical tests of materials under loose abrasive friction. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5(7 (83)), 19–26. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.79913> (*Scopus, Q3*)
7. Луцак, Д. Л., Присяжнюк, П. М., Карпаш, М. О., Пылыпив, В. М., Коцюбинський, В. О. (2016). Формирование структуры и свойства композиционных покрытий  $\text{TiB}_2$ - $\text{TiC}$ -сталь, полученных совмещением

электродуговой наплавки и СВС. *Металлофизика и новейшие технологии*, 38(9), 1265–1278. <https://doi.org/10.15407/mfint.38.09.1265> (Scopus, Q3)

8. Шлапак, Л., Присяжнюк, П., Луцак, Л., Луцак, Д. (2017). Ремонт корозійно-механічних дефектів магістральних трубопроводів методом наплавлення порошковими електродами. *Вісті Донецького гірничого інституту*, 1, 254–257.

9. Бондаренко, В., Гнатенко, И. О., Присяжнюк, П. М., Иванов, О. О. (2017). Перспективы исследования проблем идентификации границ зерен в твердых сплавах системы WC-Co для бурового нефтегазового оборудования. *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*, 402, 13–20.

10. Кустов, В. В., Присяжнюк, П. М., Богаченко, О. М. (2017). Дослідження зносостійкості наплавлених зубків шарошкових доліт методом планування експерименту. *Вісник ЖДТУ. Серія "Технічні науки"*, 1(2 (80)), 35–39.

11. Prisyazhnyuk, P., Lutsak, D., Shlapak, L., Aulin, V., Lutsak, L., Borushchak, L., Shihab, T. A. (2018). Development of the composite material and coatings based on niobium carbide. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6(12 (96)), 43–49. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.150807> (Scopus, Q3)

12. Иванов, О., Присяжнюк, П., Луцак, Д., Бурда, М., Луцак, Л. (2018). Відновлення робочих органів обладнання для зняття кори з деревини. *Problems of Tribology*, 87(1), 99–105.

13. Пригоровська, Т., Войтенко, П., Врюкало, В., Пітулей, Л., Роп'як, Л., Присяжнюк, П., Бурда, М., Луцак, Д., Луцак, Л. (2018). Конструкторсько-технологічне забезпечення виготовлення PDC-доліт для підвищення їх експлуатаційних показників. *Вісник Донбаської державної машинобудівної академії*, 1(43), 176–180.

14. Шлапак, Л., Шіхаб, Т., Присяжнюк, П., Луцак, Л., Андрусин, Р. (2018). Моделювання поширення тепла у кільцях торцевих ущільнень нафтогазопромислових насосів, виготовлених із композиту на основі карбїду хрому, за умов сухого тертя. *Problems of Tribology*, 89(3), 53–60.

15. Присяжнюк, П., Шлапак, Л., Луцак, Д., Бурда, М., Молчанов, А., Андрусин, Р. (2018). Розроблення зносо- та ударостійких покриттів на основі системи Fe-Ti-Mn-C для нафтогазового обладнання. *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*, 4, 50–56.

16. Присяжнюк, П., Андрусин, Р., Луцак, Л., Іванов, О. (2019). Формування фазового складу, структури та властивості електродугових покриттів системи Fe-Mn-Nb-Si-C для зміцнення робочих поверхонь землерийної техніки. *Центральноукраїнський науковий вісник. Технічні науки : зб. наук. пр.*, 2(33), 91–97.

17. Shihab, S. T. A., Prysyzhnyuk, P., Andrusyshyn, R., Lutsak, L., Ivanov, O., Tsap, I. (2020). Forming the structure and the properties of electric arc coatings based on high manganese steel alloyed with titanium and niobium carbides. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1(12 (103)), 38–44. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.194164> (Scopus, Q3)

18. Shihab, T., Prysyzhnyuk, P., Semyanyk, I., Anrusyshyn, R., Ivanov, O., & Troshchuk, L. (2020). Thermodynamic Approach to the Development and Selection of Hardfacing Materials in Energy Industry. *Management Systems in Production Engineering*, 28(2), 84–89. <https://doi.org/10.2478/mspe-2020-0013> (Scopus, WoS, Q3)

19. Ivanov, O., Prysyzhnyuk, P., Lutsak, D., Matviienkiv, O., Aulin, V. (2020). Improvement of abrasion resistance of production equipment wear parts by hardfacing with flux-cored wires containing boron carbide/metal powder reaction mixtures. *Management Systems in Production Engineering*, 28(3), 178–183. <https://doi.org/10.2478/mspe-2020-0026> (Scopus, WoS, Q3)

20. Prysyzhnyuk, P., Shlapak, L., Ivanov, O., Korniy, S., Lutsak, L., Burda, M., Hnatenko, I., Yurkiv, V. (2020). In situ formation of molybdenum borides at hardfacing by arc welding with flux-cored wires containing a reaction mixture of B<sub>4</sub>C/Mo. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4(12 (106)), 46–51. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.206568> (Scopus, Q3)

21. Prisyazhnyuk, P., Shlapak, L., Semyanyk, I., Kotsyubynsky, V., Troshchuk, L., Korniy, S., Artym, V. (2020). Analysis of the effects of alloying with Si and Cr on the properties of manganese austenite based on AB INITIO modelling. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6(12 (108)), 28–36. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.217281> (*Scopus*, Q3)
22. Prisyazhnyuk, P., Ivanov, O., Lutsak, D., Lutsak, L. (2020). Wear resistance improvement of equipment for production of building ceramics by hardfacing with flux-cored electrodes based on Fe-Ti-B-C system. *Multidisciplinary Aspects of Production Engineering*, 3(1), 263–273. <https://doi.org/10.2478/mape-2020-0023>
23. Присяжнюк, П. М., Сем'яник, І. М. (2020). Формування структури та властивостей матеріалів для наплавлення на основі системи Fe-Mn-Si-C, легованих VC. *Вісник Харківського національного автомобільно-дорожнього університету : зб. наук. пр.*, 91, 80–85.
24. Ivanov, O., Prisyazhnyuk, P., Romanyshyn, L., Romanyshyn, T., Mosora, Y. (2021). Using FCAW with electrodes based on Fe-Ti-Mo-B-C system for increasing of durability of junk removal tools. *Multidisciplinary Aspects of Production Engineering*, 4(1), 132–141. <https://doi.org/10.2478/mape-2021-0012>
25. Prisyazhnyuk, P., Molenda, M., Romanyshyn, T., Ropyak, L., Romanyshyn, L., Vytvytskyi, V. (2022). Development of a hardbanding material for drill pipes based on high-manganese steel reinforced with complex carbides. *Acta Montanistica Slovaca*, 27(3), 685–696. <https://doi.org/10.46544/AMS.v27i3.09> (*Scopus*, Q3)
26. Bembenek, M., Prisyazhnyuk, P., Shihab, T., Machnik, R., Ivanov, O., Ropyak, L. (2022). Microstructure and wear characterization of the Fe-Mo-B-C-based hardfacing alloys deposited by flux-cored arc welding. *Materials*, 15(14), 5074. <https://doi.org/10.3390/ma15145074> (*Scopus*, WoS, Q2)
27. Prisyazhnyuk, P., Krauze, K., Romanyshyn, L., Mosora, Y. (2022). Increasing the wear resistance of mining machines equipment tools by FCAW with Fe-Mo-Mn-BC hardfacing alloys. *Mining Machines*, 40(2), 64–70. <https://doi.org/10.32056/KOMAG2022.2.1>

28. Prsyazhnyuk, P., Di Tommaso, D. (2023). The thermodynamic and mechanical properties of Earth-abundant metal ternary boride  $\text{Mo}_2(\text{Fe,Mn})\text{B}_2$  solid solutions for impact- and wear-resistant alloys. *Materials Advances*, 4(17), 3822–3838. <https://doi.org/10.1039/d3ma00313b> (*Scopus, WoS, Q1*)

#### Тези конференцій індексовані у Scopus:

29. Prsyazhnyuk, P., Bishchak, R., Korniy, S., Panchuk, M., Kaspruk, V. (2021). Virtual crystal approximation study of the complex refractory carbides based on Ti-Nb-Mo-V-C system with CASTEP computer code. *CEUR Workshop Proceedingsthis*, 3039, 300–305.

30. Shihab, T. A., Shlapak, L. S., Namer, N. S., Prsyazhnyuk, P. M., Ivanov, O. O., Burda, M. J. (2021). Increasing of durability of mechanical seals of oil and gas centrifugal pumps using tungsten-free cermet with Cu-Ni-Mn binder. *Journal of Physics: Conference Series*, 1741(1), 012031. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1741/1/012031>

31. Prsyazhnyuk, P., Ivanov, O., Matvienkiv, O., Marynenko, S., Korol, O., & Koval, I. (2022). Impact and abrasion wear resistance of the hardfacings based on high-manganese steel reinforced with multicomponent carbides of Ti-Nb-Mo-V-C system. *Procedia Structural Integrity*, 36, 130–136. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2022.01.014>

32. Kotsyubynsky, V., Shyyko, L., Shihab, T., Prsyazhnyuk, P., Aulin, V., & Boichuk, V. (2021). Multilayered  $\text{MoS}_2/\text{C}$  nanospheres as high performance additives to lubricating oils. *Materials Today: Proceedings*, 35, 538–541. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.021>

#### Патенти:

33. Бурда М.Й., Присяжнюк П.М., Процюк В.В. Пристрій для безперервного вимірювання зносу: пат. 116674 Україна. МПК G01N 3/56 (2006.01) G01N 19/00; заявл. 25.03.2016. Опубл. 25.04.2018, Бюл. № 8.

34. Бурда М.Й., Роп'як Л. Я., Бурда Ю.М., Шацький І.М., Шлапак Л.С., Присяжнюк П.М., Витвицький В.С. Пристрій для випробовування матеріалів на

зношування при терті по абразивному прошарку: пат. 119278 Україна. МПК G01N 3/56 (2006.01); заявл. 01.08.2017. Опубл. 27.05.2019, Бюл. № 10.

35. Бурда М.Й., Луцак Д.Л., Присяжнюк П.М., Шиманський В.Я. Пристрій для дослідження матеріалів на зносостійкість при терті об нежорстко закріплені абразивні частинки: пат. 139773 Україна. МПК G01N 3/56 (2006.01); заявл. 20.05.2019. Опубл. 27.01.2020, Бюл. № 2.

36. Бурда М.Й., Присяжнюк П.М., Хомишак Н.М., Андрусин Р.В. Пристрій для випробовування матеріалів на газоабразивне зношування: пат. 122253 Україна. МПК G01N 3/56 (2006.01); заявл. 21.06.2018. Опубл. 12.10.2020, Бюл. № 19.

37. Бурда М.Й., Роп'як Л. Я., Присяжнюк П.М., Луцак Д.Л., Малишевська О.С. Спосіб випробовування матеріалів на зносостійкість при терті об нежорстко закріплені абразивні частинки та пристрій для його реалізації: пат. 122254 Україна. МПК G01N 3/56 (2006.01); заявл. 21.06.2018. Опубл. 12.10.2020, Бюл. № 19.

38. Бурда М.Й., Шлапак Л.С., Присяжнюк П.М., Іванов О.О., Сміх В.В. Прилад для склерометричних досліджень: пат. 125009 Україна. МПК G01N 3/46 (2006.01) G01N 3/56 (2006.01); заявл. 15.02.2021. Опубл. 22.12.2021, Бюл. №51.

39. Шлапак Л.С., Бурда М.Й., Присяжнюк П.М., Луцак Д.Л., Сем'яник І.М., Трощук Л.Л. Пристрій для випробування матеріалів на абразивний знос: пат. 126751 Україна. МПК G01N 3/56 (2006.01); заявл. 15.02.2021. Опубл. 18.01.2023, Бюл. №3.

#### **Розділи у колективних монографіях:**

40. Електродугове наплавлення дисперсно-зміцнених композитних покриттів / Д. Л. Луцак, П. М. Присяжнюк, Л. С. Шлапак, Л. Я. Роп'як, М. Й. Бурда. – Івано-Франківськ: Вид-во ІФНТУНГ, 2018. – 151 с. ISBN 978-966-694-342-5.

41. Наплавлення зносотривких покриттів порошковими електродними матеріалами систем легування *Fe-Me-B-C* / П. М. Присяжнюк, О. О. Іванов,

Л. С. Шлапак . – Івано-Франківськ : ІФНТУНГ, 2021. – 174 с. – ISBN 978–966–694–406–4.

### Тези конференцій:

42. Присяжнюк П.М., Єналь І.Я. Зносостійкість композитів зі зв'язкою на основі сталі Гадфільда в умовах тертя по закріпленому абразиву. *Підвищення надійності машин і обладнання: Збірник тез доповідей X Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих науковців*, Квітень 20-22, 2016, Кіровоград, КНТУ, 2016. С.71-73.

43. Присяжнюк П.М., Луцак Д.Л., Бурда М.Й. Зносостійкість композитів зі зв'язкою на основі сталі Гадфільда в умовах тертя по закріпленому абразиву. *Машини, обладнання і матеріали для нарощування вітчизняного видобутку та диверсифікації постачання нафти і газу: Матеріали міжнародної науково-технічної конференції*, Травень 16-20, 2016, Івано-Франківськ, ІФНТУНГ, 2016. С.280-284.

44. Panchuck V., Prsyazhnyuk P., Andrusyshyn R. Development of materials for mining and excavating wear parts hardfacing based on high manganese steel. *Problemy zarzadzania i eksploatacji w gornictwie: Materiały konferencyjne TUR 2017, TOM II, September 26-29, 2017, Kraków, AGH, 2017. P. 207-210.*

45. Myndiuk V.D., Dotsenko Ye.R., Prsyazhnyuk P.M. NDT features of the pipeline steel's mechanical properties and structure changes via complex of the structurally sensitive parameters. *NDT Days 2016: Proceedings of International Conference, June 06-10, 2017, Sozopol, Bulgaria, 2017. P.314-318.*

46. Присяжнюк П.М., Юрків В.В. Розроблення зносоударостійких покриттів на основі високомарганцевої сталі зміцненої надтвердими матеріалами. *Підвищення надійності машин і обладнання: Збірник тез доповідей XII Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих науковців*, Квітень 18-20, 2018, Кіровоград, КНТУ, 2018. С.61-62.

47. Иванов А., Присяжнюк П., Луцак Д., Луцак Л., Сенютович А. Формирование структуры и свойств износостойкого электродугового покрытия системы Fe-Ti-B-C-Cr. *Инженерия поверхности и реновация изделий:*

Материалы 18-й Международной научно-технической конференции, Червень 04-08, 2018, Свалява, Киев, 2018. С.70-72.

48. Присяжнюк П.М., Андрусин Р.В. Електродугові покриттів із порошкових електродів на основі системи високомарганцева сталь –TiC. *Підвищення надійності машин і обладнання. Increase of Machine and Equipment Reliability: Матеріали 1 ої Міжнародної науково-практичної конференції, Квітень 17-19, 2019, Кропивницький, ЦНТУ, 2019. С.85-86.*

49. Присяжнюк П.М., Сем'яник І.М. Закономірності формування структури та властивостей матеріалів для наплавлення на основі системи *Fe-Mn-Si-C*, легованих *VC*. *Актуальні напрями матеріалознавства: збільшення ресурсу конструкцій на основі конвергенції сучасних технологій обробки матеріалів: матеріали міжнародної науково-практичної конференції, Вересень 24-25, 2020, Харків, ХНАДУ, 2020. С.13-19.*

50. Присяжнюк П.М., Шлапак Л.С., Сем'яник І.М., Трощук Л.Л. Аналіз впливу кремнію на кристалічну структуру та деякі властивості марганцевого аустеніту. *Инженерия поверхности и реновация изделий: материалы 20-й Международной научно-технической конференции, Червень 01-05, 2020, Киев, АТМ України, 2020. С.83-86.*

51. Присяжнюк П.М., Молчанов А.О. Визначення механічних властивостей твердих розчинів боридів  $Fe_{1-x}Cr_x(Mo, V)_2$  методом віртуального кристалічного наближення. *Матеріали та технології в інженерії (МТІ-2023): інженерія, матеріали, технології, транспорт: збірник наукових доповідей міжнародної конференції, Травень 16-18, 2023, Луцьк, Вежа-Друк, 2023. С.83-86.*