

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ІВАНО-ФРАНКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
НАФТИ І ГАЗУ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

ПРИСЯЖНЮК ПАВЛО МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 621.791.92.04

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

05.02.01 – Матеріалознавство

РЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Львів – 2024

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Івано-Франківському національному технічному університеті нафти і газу Міністерства освіти та науки України, м. Івано-Франківськ.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор, академік НАН України

Лобода Петро Іванович,

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»,
професор, м. Київ

доктор фізико-математичних наук, професор, член-кореспондент НАН України

Татаренко Валентин Адрійович,

Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України,
директор, м. Київ

доктор технічних наук, професор

Студент Михайло Михайлович,

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України,
провідний науковий співробітник відділу матеріалознавчих основ інженерії поверхні

Захист відбудеться **“14” червня 2024** р. о 9⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.20 при Національному університеті «Львівська політехніка» за адресою: 79013, м. Львів, вул. Степана Бандери, 12, аудиторія 226. З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного університету «Львівська політехніка» за адресою: 79013, м. Львів, вул. Професорська, 1. Реферат розісланий «10» травня 2024 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 35.052.20

кандидат технічних наук, доцент

Тетяна ТЕПЛА

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 вольфрамівних 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. Великанової, 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 багатокомпонентних, 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 багатокомпонентного 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 р.р.): (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 потрібному 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 – потрібний 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. Хіллєрта, 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 трищиностійкості, 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 невпорядкованих 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 легуваного 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 невпорядкованих твердих розчинів на основі тугоплавких сполук із використанням підходів віртуального кристалічного наближення, спеціальних квазіневпорядкованих 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 ± 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+Mo₂C*, *NbC+Mo₂C+TiC* та *NbC+Mo₂C+TiC+VC* та встановлено, що таке легування призводить, відповідно, до формування: стабільної карбідної ГЦК фази, розчину (*Nb,Mo*)*C*, який співіснує із карбідом *M₆C*, розчину (*Nb_{0.3}Ti_{0.3}Mo_{0.3}*)*C* та розчину (*Nb,Ti,Mo,V*)*C*, який співіснує із η -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+V₄C* із еквімолярною кількістю *Mo* та *V* призводить до *in-situ* формування у процесі наплавлення твердих розчинів на основі тугоплавких потрійних боридів *Mo₂(Fe_{0.75}Mn_{0.25})B₂* 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 70М24Г13Р3) та абразивну зносотривкість наплавлених покриттів, на рівні покриттів одержаних шляхом наплавлення серійними вольфрамистими 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 *ArmoX® 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); «ITTAР 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та задачі дослідження, наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів, описано методи експериментальних та теоретичних досліджень. Наведено відомості про особистий внесок здобувача, апробацію результатів дисертації, кількість опублікованих праць, а також про структуру та обсяг дисертації.

У **першому розділі** на основі критичного аналізу літературних даних було визначено перспективні напрямки у розробленні нових зносоударотривких сплавів для наплавлення, які лягли в основу формулювання завдань дисертаційного дослідження та шляхів їх вирішення. Проведено аналіз існуючих уявлень щодо механізмів зміцнення високомарганцевих сталей та методів моделювання аустенітних фаз різного складу для визначення їх механічних та термодинамічних властивостей. Показано, що мікролегування карбідотвірними елементами, зокрема *Nb*, *Ti*, *V*, *Mo* та *Hf* позитивно відображається на структурі, механічних властивостях та зносотривкості литих високомарганцевих сталей. Наведено порівняльну характеристику електродних матеріалів провідних світових брендів, які забезпечують у структурі поверхневого шару марганцевий аустеніт. Показано, що використання у таких матеріалах *Cr*, як основного карбідотвірного елемента не є оптимальним з огляду на формування каркасних карбідних структур із низькою ударостійкістю. На основі аналізу умов роботи низки деталей, що експлуатуються за умов ударно-абразивного зношування було виділено перспективні системи легування електродних матеріалів на основі високомарганцевої сталі, які містять багатокомпонентні карбідні фази та реакційні суміші метал+карбід бору. Обґрунтовано проблему та завдання дисертаційної роботи.

У другому розділі обґрунтовано вибір теоретичних та експериментальних методів дослідження сплавів для наплавлення, а також компонентний склад та технологію виготовлення експериментальних електродних матеріалів.

Для моделювання кристалічної структури, термодинамічних та механічних властивостей тугоплавких сполук було використано розрахунки в рамках *DFT* із набором емпіричних псевдопотенціалів. Опис обмінно-кореляційного потенціалу проводився методом узагальненої градієнтної апроксимації (*GGA*) у представленні Педью-Бурке-Ернзергофа (*PBE*). Розв'язок проводився із використанням програмних *ab initio* кодів *VASP* (ліцензія № 20-0253) та *CASTEP* (ліцензія № 240A5JJ) та *Quantum Espresso (QE)*, встановлених на кластері (*HPC*) *Apocrita* на базі Лондонського університету королеви Марії (*QMUL*), шляхом дистанційного доступу (zareєстрований користувач *trx564*). Розрахунок термодинамічних характеристик чистих фаз проводився шляхом визначення фононного спектру із використанням коду *VASP* у поєднанні із кодом *Phonopy* в рамках теорії збурень для функціоналу електронної густини (*DFPT*). Для моделювання властивостей неупорядкованих твердих розчинів було використано програмний код *ATAT*, а також метод віртуального кристалічного наближення (*VCA*). Теоретичне визначення рівноважного фазового складу сплавів було проведено методом *CALPHAD* із використанням програмного пакету *Thermo-Calc 2023a*. (ліцензія № Lic-103339).

Експериментальні зразки виготовляли шляхом наплавлення порошковими стрічками основними компонентами яких були порошки карбідів *NbC*, *TiC*, *VC* та *Mo₂C*, а також порошки *Mo* (марка ПМ) та *B₄C* (фракція *F120*), морфологію яких наведено на рис. 1. Для забезпечення необхідного вмісту марганцю було використано легуванням комбінацією порошків *Mn* (марка МН997) та феросилікомарганцю марки МНС17 (*ISO 5447-80*), виробництва АТ "Нікопольський завод феросплавів".

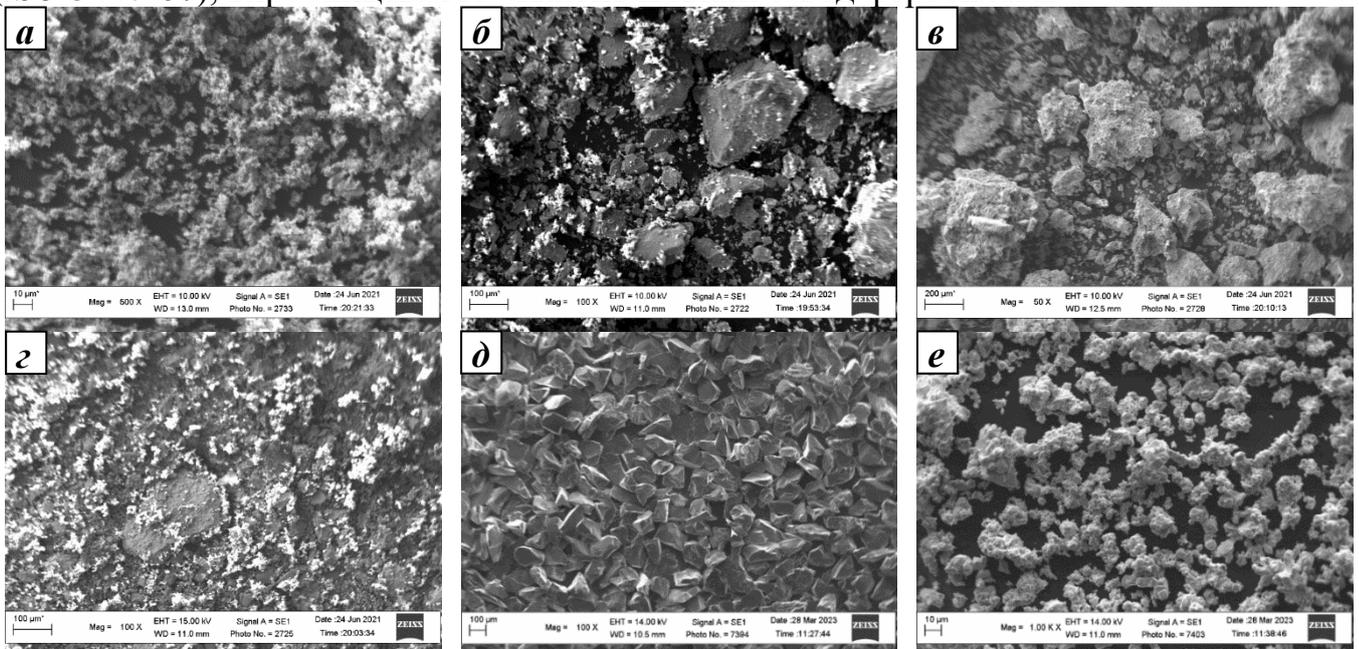


Рис. 1. Морфологія порошкових компонентів дослідних електродних матеріалів: а – *NbC*; б – *TiC*; в – *VC*; г – *Mo₂C*; д – *B₄C*; е – *Mo*

Мікроструктуру наплавлених покриттів методом електронної мікроскопії та характер розподілу хімічних елементів було проведено із використанням сканівного електронного мікроскопу *ZEISS EVO40XVP*, оснащеного рентгенівським

аналізатором *INCA Energy* та енергодисперсійним спектрометром *INCA ENERGY 350*. 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*. Експериментальні дослідження параметрів кристалічної структури методом мессбауерівської спектроскопії проводили із використанням ядерних гама-резонансних спектрометрів *ЯГРС-4М* та *MS-1104 Em*. Аналіз методом *XRD*, було проведено із використанням дифрактометрів *Shimadzu XRD-7000* та ДРОН – 3М та у фільтрованому CuK_{α} випромінюванні із подальшим обробкою дифрактограм методом Рітвельда із використанням програмного комплексу *Match!*. Для визначення хімічного складу вихідних матеріалів було використано метод рентгенівського флуоресцентного аналізу (прилад “*EXPERT 3L*”).

Вимірювання макро- та мікротвердості наплавлених покриттів було проведено із використанням стандартних методик, зокрема за Роквеллом (шкали *A* та *C*) та із використанням мікротвердоміру ПМТ-3М. Для оцінки ступеню впливу наклепу на рівень твердості проводилась деформація наплавленого шару твердосплавною кулькою діаметром 10 мм із використанням твердоміру Брінеля та подальшого вимірювання твердості у деформованій зоні. Для порівняльного аналізу було проведено вимірювання твердості із використанням динамічного твердоміру ТД-32. Крім цього, було проведено склерометричні дослідження твердості із використанням спеціально розробленого та запатентованого лабораторного склерометра, який дозволяє проводити дослідження із використанням піраміди Віккерса відповідно до ГОСТ 21318–75. Склерометричну твердість визначали за формулою: $H_s = 3.782F/b^2$, де b – ширина треку, F – навантаження на індентор.

Дослідження абразивної зносотривкості проводили за різними схемами, зокрема ударно-абразивну зносотривкість зразків із наплавленими покриттями було визначено із використанням випробувального стенду, який складається з кулачкового механізму, що забезпечує підйом ударника оснащеного твердосплавним наконечником із твердого сплаву марки ВК6 та його вільне падіння із заданим навантаженням по зразках у присутності абразивного прошарку. Зносотривкість за умов аероабразивної ерозії було проведено із використанням відцентрового прискорювача Клейса (ЦУК), відповідно до ГОСТ 23.201-78. Визначення зносотривкості за умов тертя по вільному абразиву проводились за схемою «сухий пісок/гумовий ролик», відповідно до ГОСТ 23.208-79. 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*. Визначення зносотривкості за умов тертя по сталевому контртілу проводилось із використанням модернізованого трибометра СМЦ-2 за схемою перехресних циліндрів. Як контртіло було використано ролик із термообробленої сталі ШХ15.

Третій розділ присвячено першопринципному аналізу аустенітної та армівних фаз. Для створення кристалічної моделі марганцевого аустеніту було проведено аналіз відповідних сплавів, отриманих електродуговим сплавленням, у вихідному (рис.2, *a*) та наклепаному стані (рис.2, *б*) методом мессбауерівської спектроскопії.

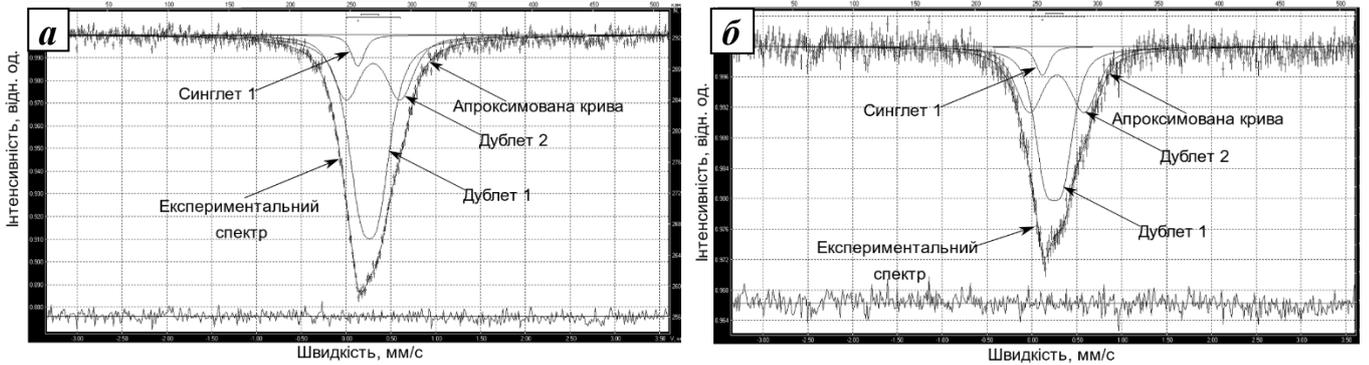


Рис. 2. Аналіз месбауерівських спектрів дослідної високомарганцевої сталі у литому (а) та деформованому стані (б)

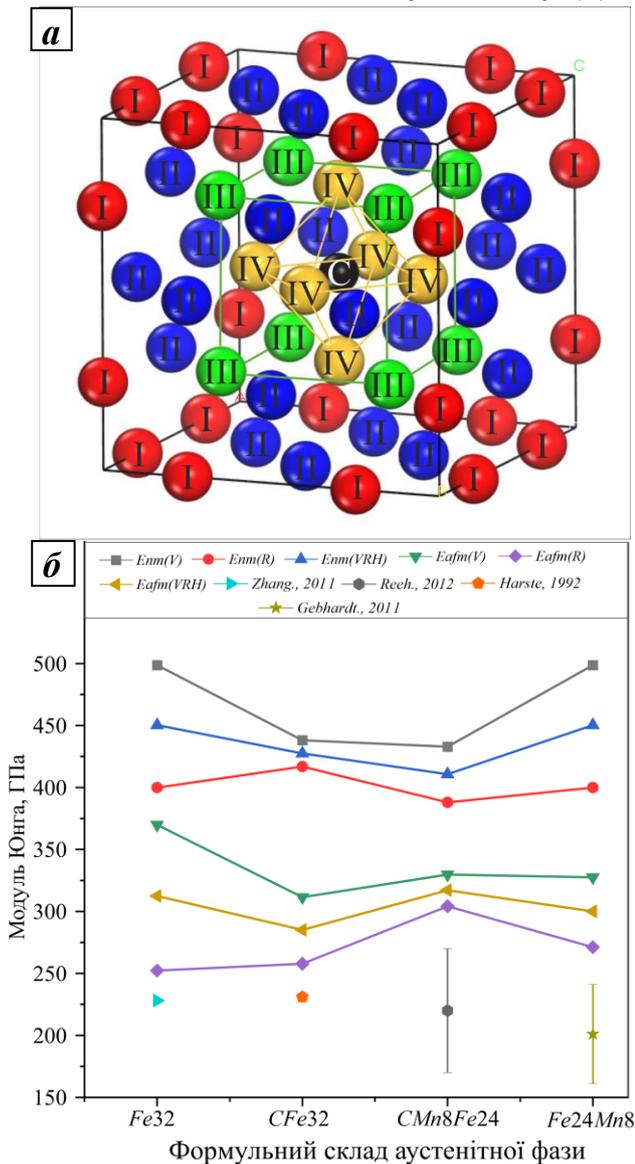


Рис. 3. Модельна структура легованого аустеніту (а) і порівняльна характеристика розрахованих та експериментальних значень модуля Юнга (б)

модуля зсуву (G) спостерігаються аналогічні

Результати співставлення отриманих даних із характерними кристалографічними позиціями атомів у ГЦК структурі Fe дало можливість створити модель кристалічної структури марганцевого аустеніту у вигляді надгратки, із антиферомагнітним упорядкуванням (рис.3, а), яка містить 32 металеві атоми, де атом вуглецю міститься у центральній октаедричній порі, атоми Mn знаходяться у позиції III, тоді як атоми Fe займають позиції I, II та IV. Перевірка адекватності вибраної моделі шляхом порівняння DFT розрахунків модуля Юнга (E) для немагнітного (nm) та антиферомагнітного (afm) станів за схемами Фойгта (V), Ройса (R) та усередненої схеми Хілла (VRH) (рис.3, б) показує хорошу відповідність між розрахованими та експериментальними даними.

Результати розрахунку модулів пружності монокарбідів TiC, NbC, VC та MoC та модельних твердих розчинів на їх основі із еквімолярним співвідношенням компонентів використанням методики VCA (рис. 4) 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

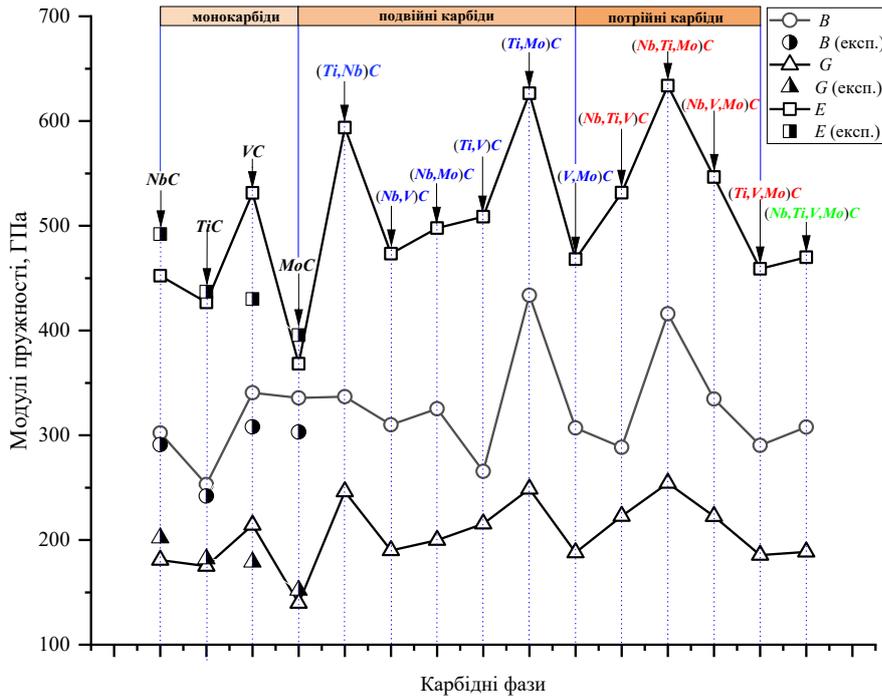


Рис. 4. Порівняльний аналіз розрахованих модулів пружності для модельних карбідних фаз (для монокарбідів наведено експериментальні значення модулів пружності)

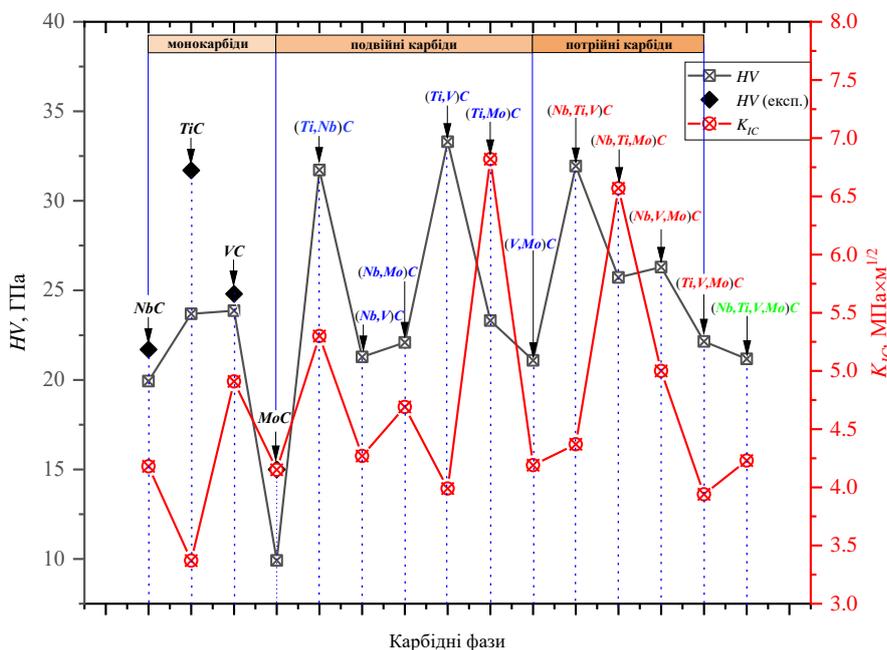


Рис. 5. Порівняльний аналіз розрахованих значень твердості за Віккерсом (HV) та коефіцієнту тріщиностійкості (K_{IC}) для модельних карбідних фаз (для монокарбідів наведено експериментальні значення твердості)

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 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 . Аналіз розрахованих значень твердості та тріщиностійкості (рис. 5) 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 . 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 $(Nb,Ti,Mo)C$).

Для розроблення ударостійких покриттів армівні фази повинні характеризуватись одночасно високим рівнем модулів пружності, твердості та пластичності. Для визначення фази із найбільш сприятливою комбінацією характеристик було використано узагальнений параметр оптимізації (Y), який по відношенню карбідних фаз було записано відповідно до формули: $Y_{MeC} = \sum_{u=1}^n \left(\frac{y_{MeC}^u - y_{max}^u}{y_{max}^u} \right)^2$, 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,

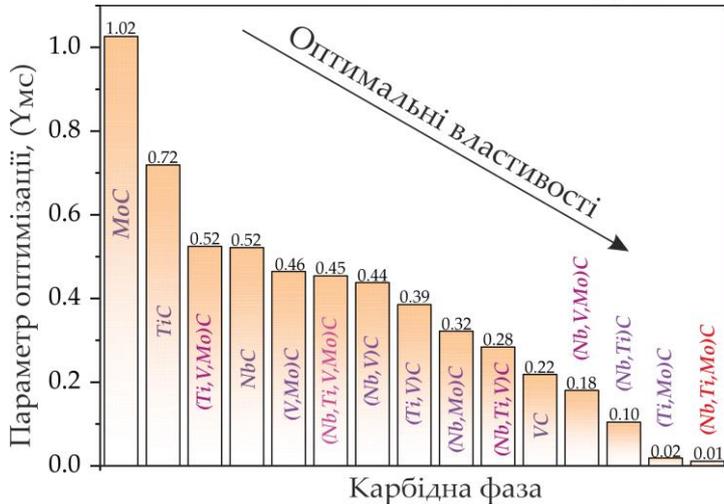


Рис. 6. Значення узагальнених параметрів оптимізації для карбідних фаз системи Nb-Ti-V-Mo-C, визначених на основі механічних властивостей

(Nb,Ti,Mo)C поряд із найнижчим значенням Y_{MeC} , характеризується найвищими модулями G та E , які тісно корелюють із абразивною зносотривкістю.

Для проведення порівняльного аналізу потрійних боридів Mo_2FeB_2 та Mo_2MnB_2 (рис. 7, а) як потенційних армівних фаз для високомаргацевої сталі їх електронна структура була визначена шляхом повноелектронних розрахунків із використанням модуля BAND програмного комплексу *Amsterdam Modelling Suite (AMS)* з використанням методики лінійної комбінації атомних орбіталей (LCAO) та базисних функцій типу Слейтера з три- ζ поляризованим орбітальним базисним набором (TZP). Сітка для розбиття першої зони Бріллюена (рис. 7, 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. Для аналізу електронних властивостей Mo_2MnB_2 та Mo_2FeB_2 було проведено розрахунки їх поверхонь Фермі (FS) та зонної будови (рис. 8). Розраховані топології FS показують, що обидві сполуки мають схожі витягнуті FS вздовж напрямку ΓZ , 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.

отримане за результатами розрахунків. Як критерії для розрахунку узагальненого параметру оптимізації було вибрано розраховані значення модулів пружності B , G , E твердості (HV) та тріщиностійкості (K_{IC}) та критерія П'ю (B/G). Результати розрахунку узагальнених параметрів оптимізації 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. 6). При цьому фаза

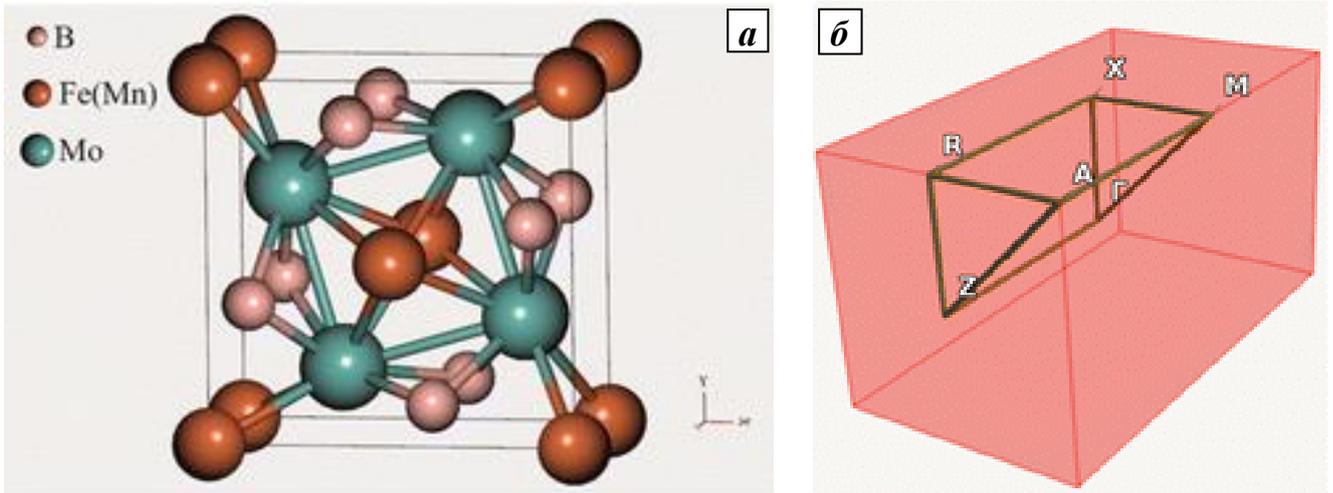


Рис. 7. Кристалічна структура тетрагональних боридів Mo_2FeB_2 та Mo_2MnB_2 (а) та відповідна зона Бріллюена з точками високої симетрії (б)

Розраховані результати зонної структури Mo_2MnB_2 та Mo_2FeB_2 (рис. 8) показують, що у обох випадках валентні та провідні зони з домінуючими d -станами перекриваються на рівні Фермі. Для нижчих енергій (від -2 еВ до -7 еВ) існують зони, сформовані комбінаціями домінуючих p -станів і d -станів, а також s -станів та p -станів в діапазоні від -9 еВ до -11 еВ. Дисперсійні криві енергій у зоні провідності, одразу над E_F , виникають через вклад d -станів, а на вищих енергіях (від 3 еВ до 20 еВ) домінуючими станами є s -стани та p -стани із незначною домінацією d -електронів. За розрахунками DOS та зонної будови можна зробити висновок, що бориди Mo_2MnB_2 та Mo_2FeB_2 характеризуються поєднанням ковалентних гомеоплярних зв'язків $B-B$, гетероплярних зв'язків $B-Mo$, $B-Fe(Mn)$ та металевих зв'язків між Mo , Fe та Mn . 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 (ρ), функції локалізації електронів (ELF) та зведеного градієнта електронної густини (RDG) у кристалографічних площинах (001) , що містять атоми Fe або Mn та B (рис. 9). Розраховані поля для обох боридних фаз мають спільні характеристики, зокрема «карти» густини електронів (ρ) 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.

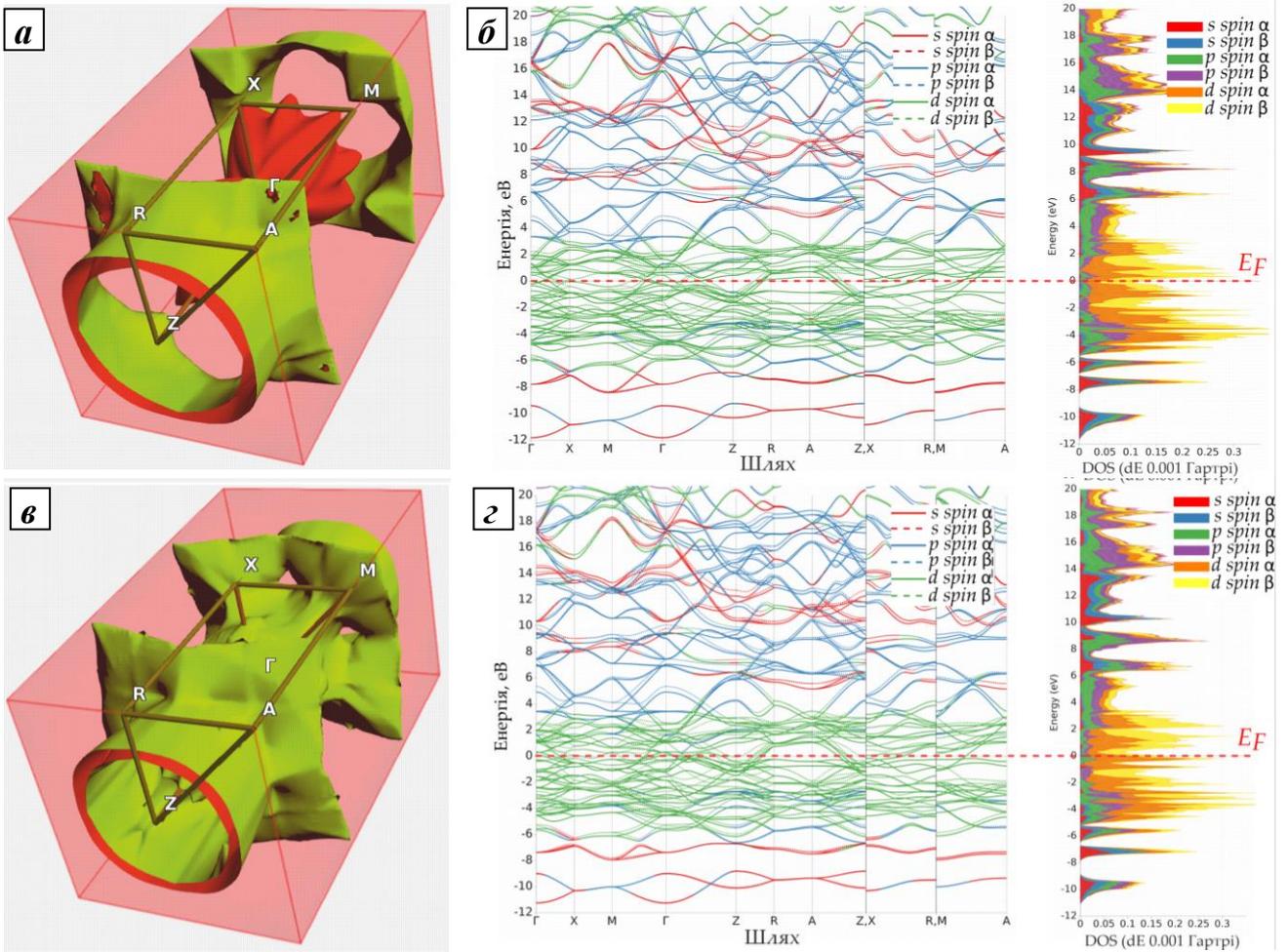


Рис. 8. Розраховані FS (а,в), зонна структура та відповідна $pDOS$ для орбіталей (б, д) для Mo_2FeB_2 (а,б) та Mo_2MnB_2 (в,д).

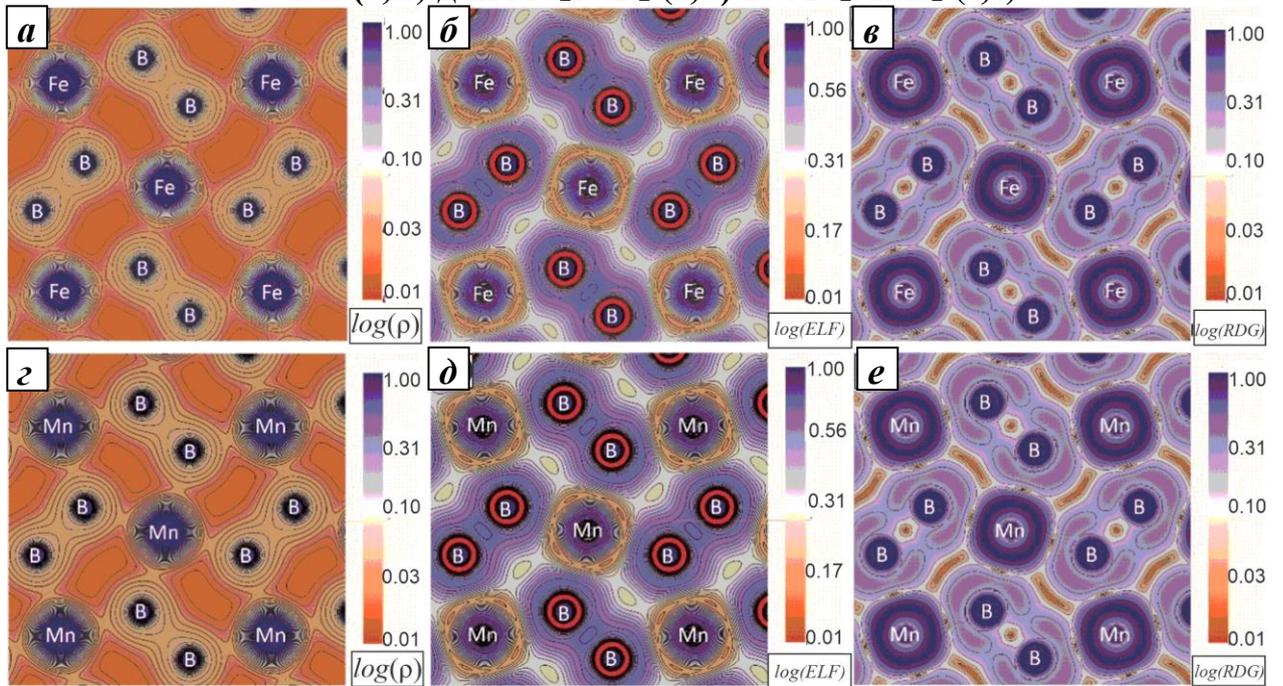


Рис. 9. Поля характеристик електронної структури, розраховані у площині (001): електронна густина (ρ) (а,б), функція локалізації електронів (ELF) (б,д) та зведений градієнт електронної густини RDG (в, е) для Mo_2FeB_2 (а,б,в) та Mo_2MnB_2 (г,д,е)

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 ($M=Fe, Mn$) були задані в рамках методики *VCA*. Паралельно із цим визначення компонентів пружного тензора було проведено методом кластерного розширення (*CE*) із використання коду *ATAT*. Для аналізу було використано 121 кластер для моделювання різних конфігурацій неупорядкованих твердих розчинів з різними співвідношеннями *Fe* та *Mn*. Результати енергетичного аналізу (рис. 10) 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. %).

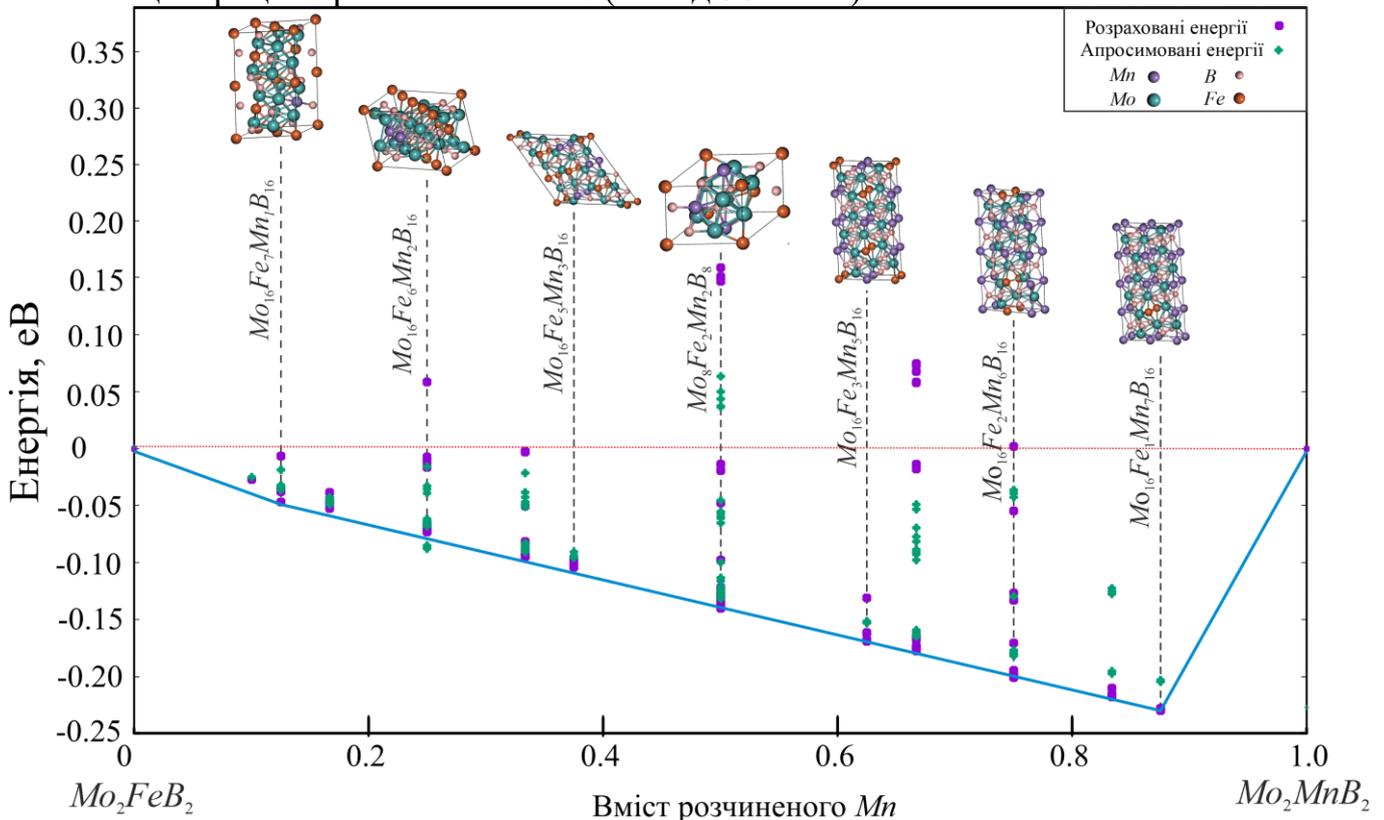


Рис. 10. Енергетичний аналіз кластерів, що імітують неупорядковані структури у системі Mo_2FeB_2 – Mo_2MnB_2

Визначення модулів пружності та теоретичної твердості для модельних розчинів, отриманих за методом *VCA* та *CE* було проведено із використанням коду *VASP* та постпроцесорною обробкою, шляхом застосування коду *VASPKIT*. 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. 10). Розраховані значення модулів пружності, а саме *B*, *G* та *E*, отримані із використанням моделей *CE* та *VCA* наведені на (рис. 11). Порівняння розрахованих даних свідчить про достатньо високу відповідність між результатами, отриманими за обома 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 .

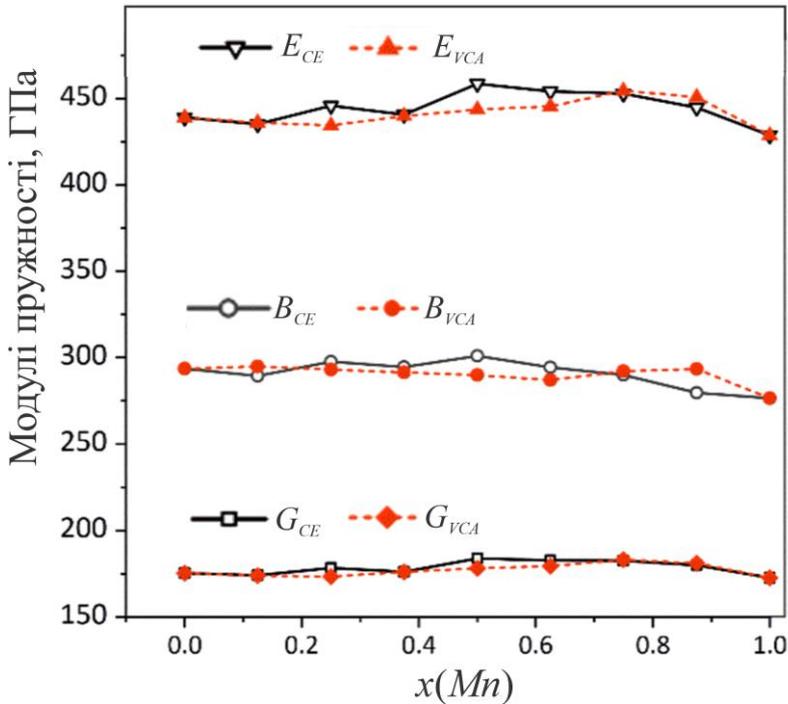


Рис. 11. Розраховані значення модулів пружності для твердих розчинів $Mo_2(Fe_{1-x}Mn_x)B_2$

танням модуля *PARROT*, інтегрованого у програмний пакет *Thermo-Calc 2022a*. Враховуючи, що зазвичай *DFT* розрахунок енергій формування сполук (ΔH_f) містить систематичну похибку, то для їх визначення було застосовано рівняння виду:

$$\Delta H_f(A_{n_1}A_{n_2} \dots) = \Delta H_f^{GGA+U}(A_{n_1}A_{n_2} \dots) - \sum_i n_i \delta \mu_i, \quad (1)$$

де U – поправка Хаббарда (для перехідних металів $U = 3$ еВ), A – компонент, n – стехіометричний коефіцієнт, $\delta \mu_i$ – емпіричний параметр для i -того компоненту A . 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, а параметр $\delta \mu_{Mo}$ для боридів. Для встановлення його значення було проведено розрахунок енергій формування для структур боридів MoB_2 , α - MoB , β - MoB та MoB_2 із використанням кодів *QE* та *VASP* (рис. 12, а) та подальша апроксимація із урахуванням експериментальних енергій формування. У результаті було визначено, 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. 12, 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), що є свідченням адекватності вибраної моделі.

В четвертому розділі для систем легування Fe - Mn - Ti - Nb - Mo - V - C - Si та Fe - Mn - Mo - B - C проведено систематизацію можливих («конкуруючих») фаз, вибрано їх моделі відповідно формалізму енергії сполук Хілберта (*CEF*), а також термодинамічні параметри, необхідні для розрахунку фазової рівноваги за методом *CALPHAD*. Необхідні параметри було розраховано в рамках *DFT*. Для визначення параметрів, що визначають умови фазової рівноваги у підсистемі Fe - Mn - Mo - B в областях стабільності фаз Mo_2FeB_2 та Mo_2MnB_2 було проведено процедуру оптимізації параметрів із використанням

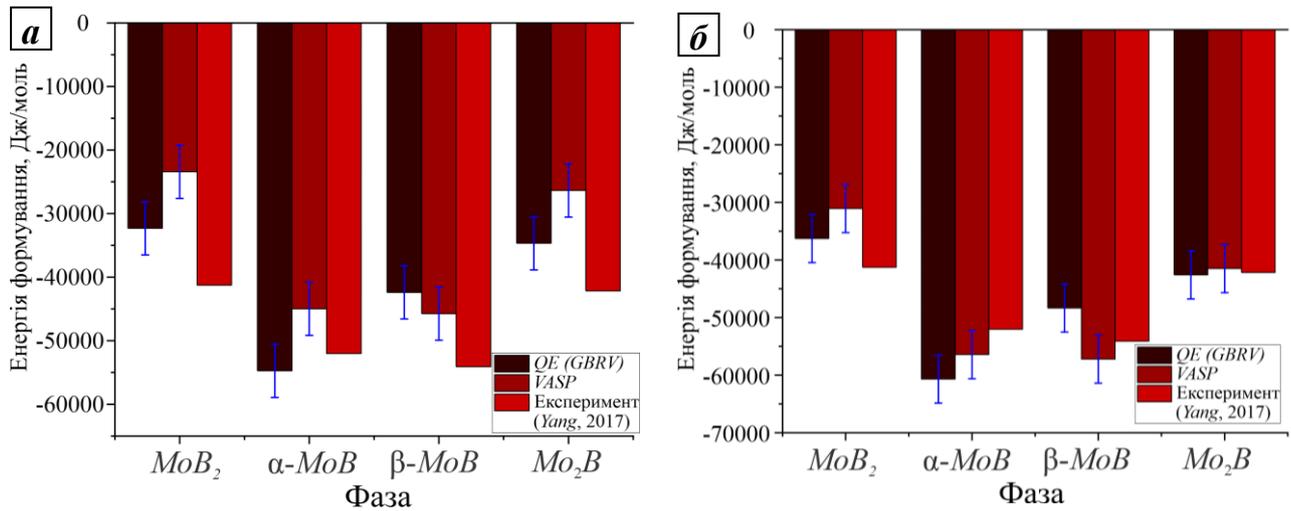


Рис. 12. Порівняння експериментальних значень енергії формування боридів молібдену та розрахованих із використанням кодів *VASP* та *QE* до (а) та після апроксимації із використання параметру $\delta\mu_{Mo}$ (б)

Таким чином, для розрахунку енергій формування фаз Mo_2FeB_2 та Mo_2MnB_2 проводилось за рівнянням (1) із значеннями $\delta\mu_{Mo} = +22905$, $\delta\mu_{Fe} = -14472$ Дж/моль та $\delta\mu_{Mn} = -2894.56$ Дж/моль і становили:

$$\Delta H_f(Mo_2FeB_2) = -47562 - 0.4 \times 22905 + 0.2 \times 14472 = -53830 \quad (2)$$

$$\Delta H_f(Mo_2MnB_2) = -36114 - 0.4 \times 32468 + 0.2 \times 2894 = -44698 \quad (3)$$

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 надґраток розмірами $2 \times 2 \times 2$, що складалась із 80 атомів. За результатами аналізу фононних спектрів було встановлено температурні залежності термодинамічних характеристик фаз за сталого об'єму. Для кожної із фаз такі температурні залежності властивостей було встановлено для 10-ти надґраток різного об'єму. Це мало на меті подальшу апроксимацію термодинамічних властивостей методом квазігармонійного наближення (*QHA*). Результати екстраполяції енергій Гельмгольца фаз Mo_2FeB_2 та Mo_2MnB_2 різного об'єму відповідно до рівняння стану (*EOS*) (рис. 13, а) було використано для встановлення температурної залежності параметрів Грюнайзена ($\gamma(T)$) (рис. 13, 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. 13, б), вираженої в еВ 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, тому для подальшої оптимізації параметрів із використанням модуля *PARROT* проводилось чисельне диференціювання енергії Гіббса за температурою.

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 (6) та (7), відповідно:

$$\begin{aligned} \square_{Fe:Mo:B}^{ref} G_{Fe:Mo:B}^{M_3B_2} = & -54850.033 - 19.202 \times T + 2.814 \times T \ln T + 0.2 \square_{Fe}^{ref} G_{Fe}^{SER} + 0.4 \square_{Mo}^{ref} G_{Mo}^{SER} \\ & + 0.4 \square_B^{ref} G_B^{SER}, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \square_{Mn:Mo:B}^{ref} G_{Mn:Mo:B}^{M_3B_2} = & -43794.911 - 20.621 \times T + 3.13 \times T \ln T + 0.2 \square_{Mn}^{ref} G_{Mn}^{SER} + 0.4 \square_{Mo}^{ref} G_{Mo}^{SER} \\ & + 0.4 \square_B^{ref} G_B^{SER}. \end{aligned} \quad (5)$$

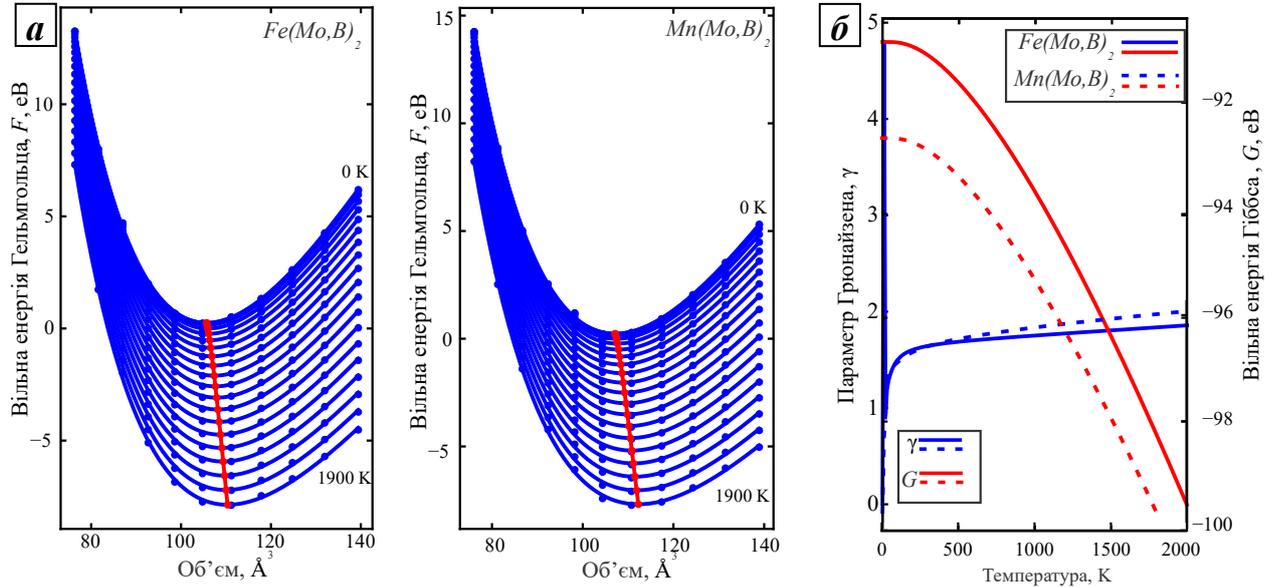


Рис. 13. Перехід від енергій Гельмгольца до енергій Гіббса методом *QNA* для фаз Mo_2FeB_2 та Mo_2MnB_2 : *a* – апроксимація енергії Гельмгольца для надграток різного об'єму; *б* – температурна залежність параметру Грюнайзена та енергії Гіббса

Для визначення енергії формування твердих розчинів $Mo_2(Fe_{1-x}Mn_x)B_2$ було зроблено припущення про переважне розчинення атомів Mn у фазі Mo_2FeB_2 шляхом заміщення атомів в межах підгратки зайнятої атомами заліза. Таке припущення базувалось на близькості властивостей Fe та Mn згідно із правилами Юм-Розері, результатах розрахунків електронної структури (рис. 8, 9). 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 коду *ATAT* для кластерів наведених на рис.10. Таким чином було отримано параметри, що описують ефективні кластерні взаємодії (*ECI*), необхідні для подальшої екстраполяції даних на температурні діапазони важливі із практичної точки зору. У результаті екстраполяції даних розрахованих параметрів *ECI* методом молекулярної динаміки із використанням коду *emc2* для температур 1000-2000 K, було отримано концентраційні залежності надлишкової енергії $\square_{Fe,Mn:Mo:B}^{ex} G_{Fe,Mn:Mo:B}^{M_3B_2}$, необхідної для опису повної енергії Гіббса твердого розчину $Mo(Fe,Mn)B_2$ відповідно до термодинамічної моделі *CEF*. Отримані 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 $(Fe_{1-x}Mn_x)_{0,2}(Mo,B)_{0,4} : L_{Fe,Mn:Mo:B}^{M_3B_2} = V1 + V2 \times T$. За підсумками процедури оптимізації результуюче значення параметра взаємодії $L_{Fe,Mn:Mo:B}^{M_3B_2}$ відповідно було визначено як:

$$L_{Fe,Mn:Mo:B}^{M_3B_2} = -11710.385 - 13.203 \times T. \quad (6)$$

Таким чином, використання параметру взаємодії (6) дозволяє прогнозувати розчинність Mn у фазі Mo_2FeB_2 у діапазоні температур, характерних для формування структури сплавів для наплавлення $Fe-Mn-Mo-B-C$.

Для визначення параметрів взаємодії, що визначають розчинність Mn у карбідних фазах типу MC було використано метод спеціальних квазінеупорядкованих структур (SQS) шляхом використання коду $SQS2TDB$. 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:

$$L_{Nb,Mn:C}^{FCC_{A1}} = +47729.4, L_{Ti,Mn:C}^{FCC_{A1}} = +21062.7, L_{V,Mn:C}^{FCC_{A1}} = +1592.0, L_{Mo,Mn:C}^{FCC_{A1}} = -10232.3. \quad (7)$$

Аналіз розрахованих параметрів (7) показує, що стабільність карбідної фази при взаємодії із марганцевою сталлю, виражена через розчинність Mn , зростає у напрямку $MoC \rightarrow VC \rightarrow TiC \rightarrow NbC$.

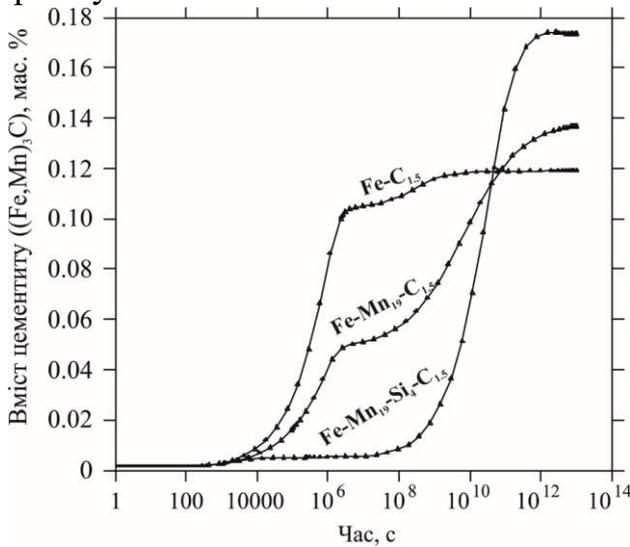


Рис. 14. Кількість цементиту залежно від тривалості ізотермічної витримки при $T = 1000\text{ K}$ для аустеніту різного складу

вного виділення цементиту на 3–4 порядки.

У п'ятому розділі з метою оптимізації складу електродних матеріалів для наплавлення експериментально досліджено системи легування «високомарганцева сталь – простий карбід», «залізо–складний карбід» та «високомарганцева сталь (залізо) – реакційна суміш ($B_4C + Mo$)». За результатами аналізу мікроструктури поверхневого шару (рис. 15, а), напавленого електродним матеріалом системи легування «високомарганцева сталь – NbC » із вмістом 20 об. % NbC у вихідній шихті формується виражена гетерофазова мікроструктура, яка складається із високолегованого γ -твердого розчину та карбідів Nb різного стехіометричного складу, які виконують роль армівних фаз. За результатами рентгенівського фазового аналізу (рис. 15, б) у структурі покриття було виявлено дві основні фази: $\gamma-Fe$ (ГЦК ґратка, просторова група $Fm-3m$ із параметром 3.589 \AA) та NbC (ГЦК ґратка, просторова група $Fm-3m$) із параметром 4.449 \AA , який відповідає нестехіометричному карбіді з формулою $NbC_{0.8}$.

Отриманий набір термодинамічних параметрів було, зокрема, використано з метою встановлення ролі Si у високомарганцевій сталі за нерівноважних умов (відповідно до термічного циклу наплавлення). У результаті було побудовано кінетичні криві виділення цементитної фази для вуглецевої високомарганцевої та високомарганцевої кремнистої сталей (рис. 14) із яких видно, що легування марганцем несуттєво збільшує інкубаційний період виділення цементиту та зменшує 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.

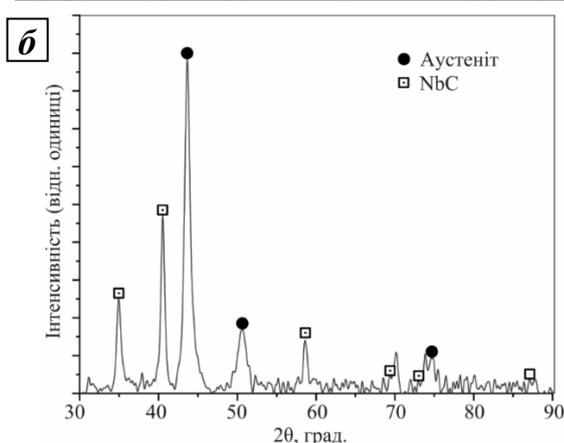
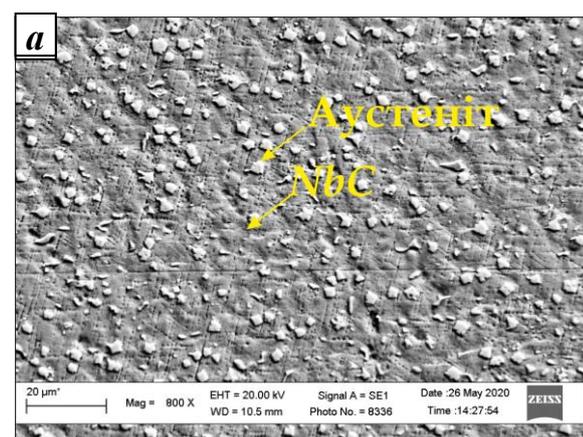


Рис. 15. Мікроструктура (а) та дифрактограма (б) наплавленого шару системи «високомарганцева сталь – NbC»

Гадфільда. Крім цього, у структурі присутні незначні сліди фериту та цементиту, які, ймовірно, викликані впливом матеріалу основи.

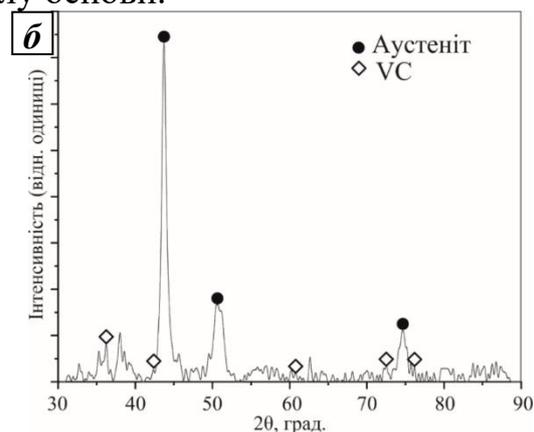
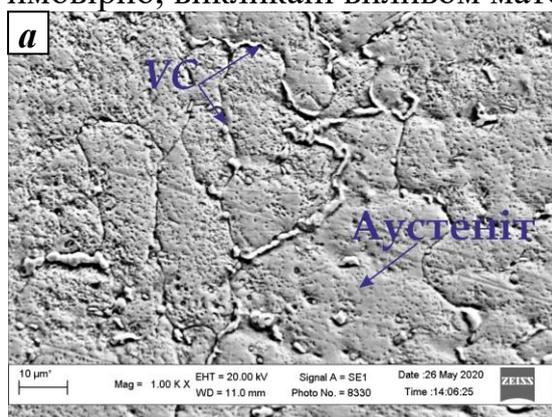


Рис. 16. Мікроструктура (а) та дифрактограма (б) наплавленого шару системи «високомарганцева сталь – VC»

Експериментальний аналіз мікроструктури покриття «високомарганцева сталь–TiC» (рис. 17) 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. 17, спектр 1), які характерні для TiC, склад якого близький

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. Результати аналізу мікроструктури поверхневого шару системи «високомарганцева сталь–VC» (рис. 16, 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. Аналіз дифрактограми покриття (рис. 16, б) показує, що основними є дві фази із ГЦК ґраткою (просторова група $Fm\bar{3}m$), а саме VC_x та $\gamma\text{-Fe}$ (аустеніту). Параметр ґратки VC (4.257 Å), збільшений на 0.087 Å порівняно із карбідом ванадію формульного складу $VC_{0.88}$. Таке збільшення параметрів ґратки викликане у першу чергу розчиненням Mn у VC. Параметр ґратки аустеніту (3.567 Å) є близьким до параметру ґратки марганцевого аустеніту сталі

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. 17, 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.

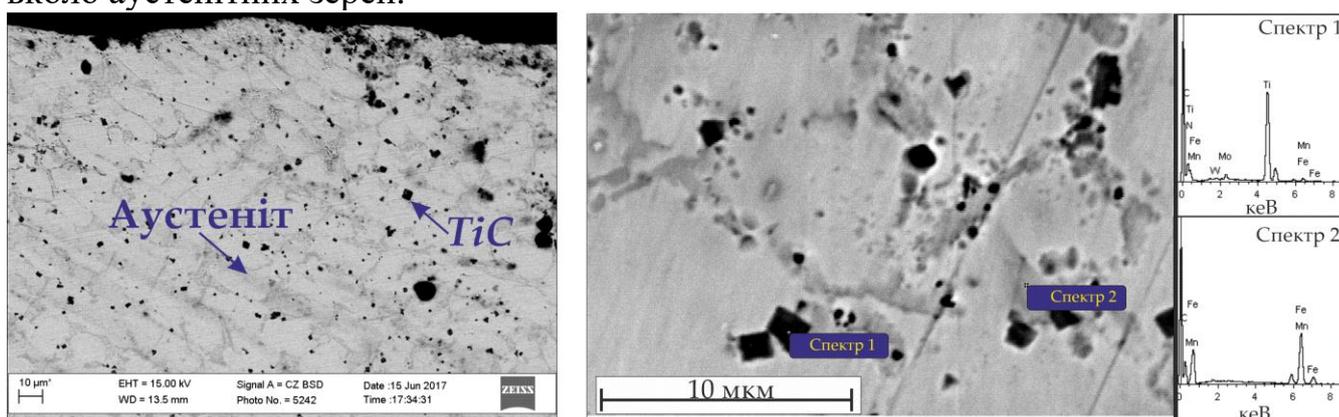


Рис. 17. Мікроструктура наплавленого покриття системи «високомарганцева сталь– TiC » за різних збільшень та мікротвердість на границі покриття – основа (вміст TiC у початковій шихті ~15 % об.)

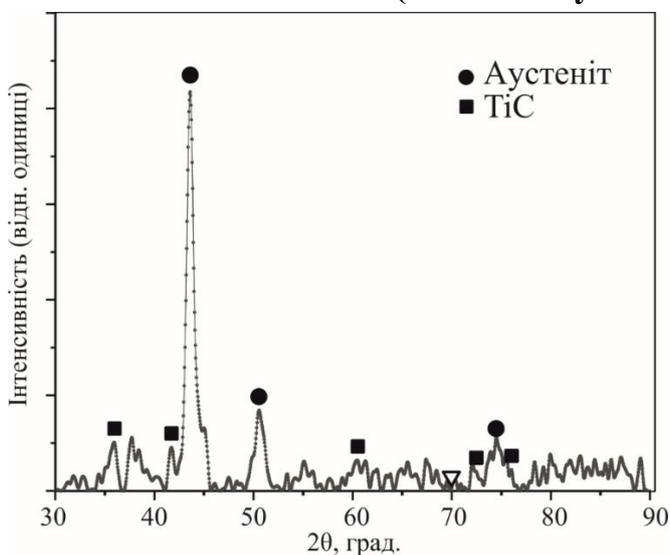


Рис. 18. Дифрактограма наплавленого шару системи «високомарганцева сталь – TiC »

Результати XRD аналізу (рис. 18) знаходяться у відповідності із даними мікроструктурних досліджень, оскільки свідчать про наявність двох основних фаз із ГЦК структурою: TiC із параметром ґратки 4.329 Å, що відповідає стехіометричному складу та $\gamma-Fe$ із параметром 3.588 Å, який відповідає марганцевому аустеніту. Результати вимірювання макротвердості 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 ~20 до ~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. Вимірювання твердості покриттів у деформованому стані показує, що даним покриттям властива здатність до деформаційного зміцнення,

що посилюється наявністю карбідної фази. Зокрема у результаті підвищення вмісту TiC до 15 об. % твердість деформованої поверхні зростає від ~ 42 до ~ 52 HRC.

Дослідження мікроструктури експериментального сплаву «високомарганцева сталь – Mo_2C » (рис. 19) 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 .

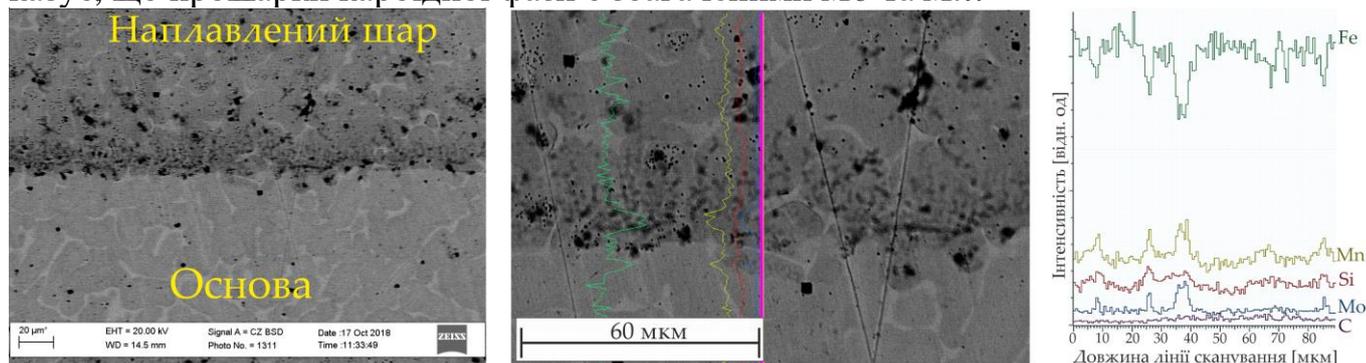


Рис. 19. Мікроструктура наплавленого покриття системи «високомарганцева сталь – Mo_2C » за різних збільшень та розподіл елементів покриття – основа (вміст Mo_2C у початковій шихті ~ 15 % об.)

Результати вимірювання твердості покриттів у вихідному та деформованому стані показує, що підвищення вмісту Mo_2C до 20 об. % призводить до практично лінійного зростання твердості до ~ 35 HRC. Деформація покриттів дозволяє забезпечити незначне деформаційне зміцнення до 45 HRC лише для концентрацій до 10 об. %.

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.

Структура покриття системи $Fe-NbC$ (рис. 20, а) складається із дисперсних (розмірами ~ 5 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. За результатами аналізу дифрактограми наплавленого шару (рис. 20, б) видно, що він складається із двох основних фаз: NbC із ГЦК ґраткою (просторова група $Fm-3m$) та параметром ґратки $4.376 (\pm 0.0026)$ Å, який суттєво зменшений на 0.1 Å по відношенню до карбіду ніобію стехіометричного складу та ферит із ОЦК ґраткою та параметром

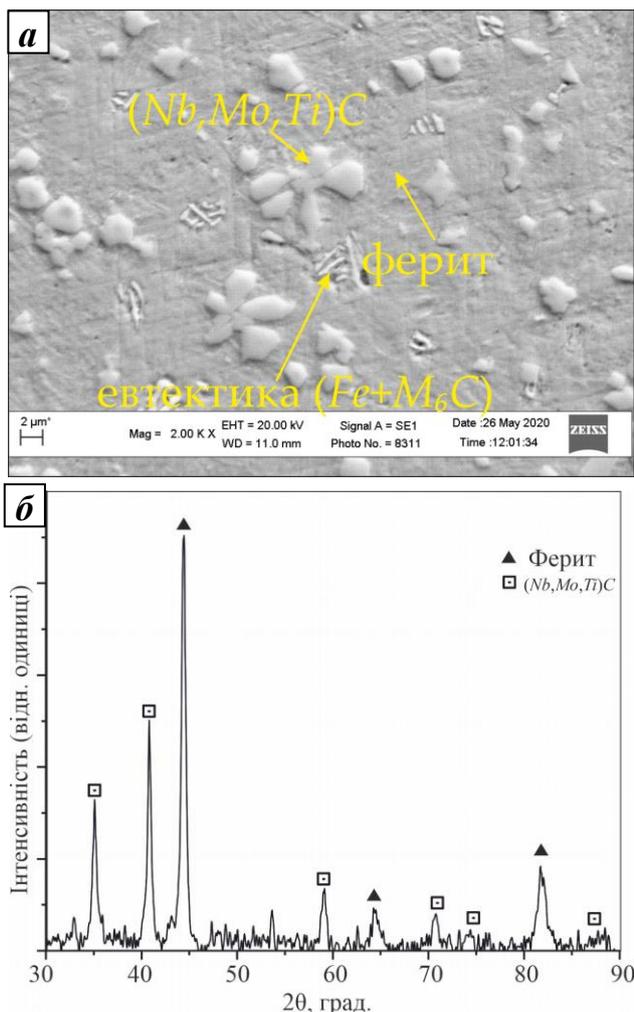


Рис. 22. Мікроструктура (а) та дифрактограма (б) наплавленого шару системи $Fe-(Nb,Mo,Ti)C$

фаз, свідчить про формування твердого розчину на основі ГЦК кристалічної структури із практично еквімолярною кількістю Nb , Ti – металевих компонентів карбідної фази.

Аналіз мікроструктури покриття (рис. 23, 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. За результатами XRD аналізу покриття $Fe-(Nb,Mo,Ti,V)C$

містяться дисперсні включення евтектики із склетоподібною структурою, при цьому матричною фазою сплаву є ферит. За результатами аналізу дифрактограми (рис. 22, б), знятої з отриманого покриття системи $Fe-(Nb,Mo,Ti)C$ було встановлено, що основними фазами є карбідна фаза із структурою ГЦК (просторова група $Fm-3m$), із параметром ґратки рівним $4.425 \pm 8.5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ та ферит (ОЦК, просторова група $Im-3m$) із параметром ґратки $2.884 \pm 4.5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$. 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

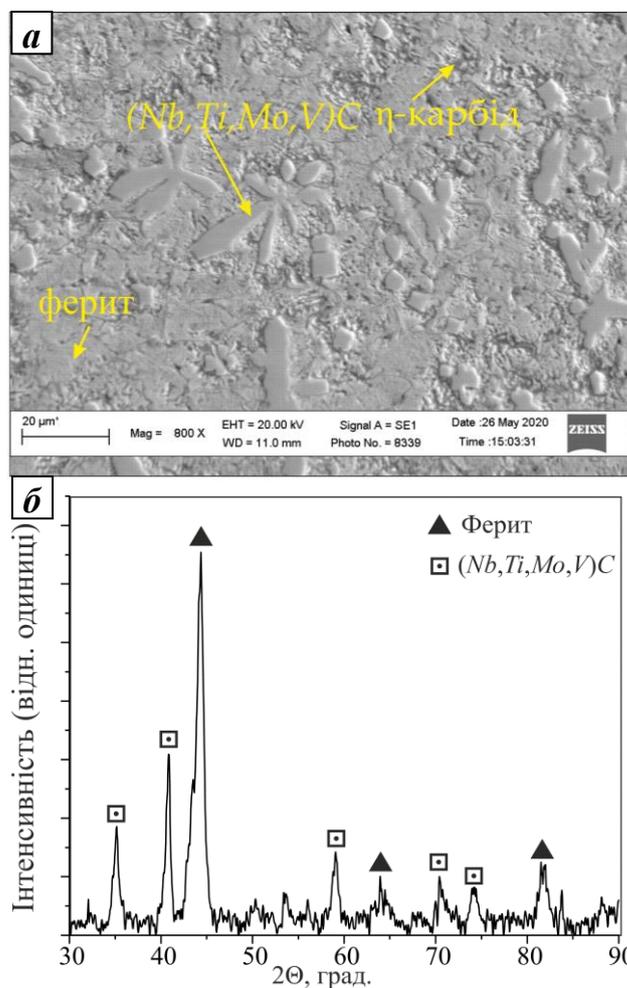


Рис. 23. Мікроструктура (а) та дифрактограма (б) наплавленого шару системи $Fe-(Nb,Mo,Ti,V)C$

містяться дисперсні включення евтектики із склетоподібною структурою, при цьому матричною фазою сплаву є ферит. За результатами аналізу дифрактограми (рис. 22, б), знятої з отриманого покриття системи $Fe-(Nb,Mo,Ti)C$ було встановлено, що основними фазами є карбідна фаза із структурою ГЦК (просторова група $Fm-3m$), із параметром ґратки рівним $4.425 \pm 8.5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ та ферит (ОЦК, просторова група $Im-3m$) із параметром ґратки $2.884 \pm 4.5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$. 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

(рис. 23, б) було виявлено ГЦК карбідну фазу із параметром $4.410 \text{ \AA} (\pm 0.0031)$, що відповідає розрахованому параметру для складного карбіду (табл. 3.2). Також у структурі даного покриття виявлено ферит із значно збільшеним параметром ґратки $2.890 (\pm 0.0012)$, що свідчить про розчинення карбідоутворюючих елементів в $\alpha\text{-Fe}$.

Таким чином, співставлення результатів моделювання властивостей карбідних фаз (наведених у розділі 3) 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 ~ 2 мас. %, що відповідно забезпечують покращення зносотривкості за рахунок ультрадисперсних (10–20 нм) карбідних фаз. Також для забезпечення гальмування формування цементитної фази як описано у розділі 4, ефективним компонентом є Si у кількості 4 мас. %. Із урахуванням обмежень вмісту компонентів, спричинених конструкцією порошкових електродних матеріалів оптимальний елементний склад сплаву для наплавлення системи «високомарганцева сталь – багатокомпонентний карбід» буде відповідати наведеному у таблиці 1 та маркуванню 360Г15М6Б6Т3С3Ф. За результатами вимірювання макротвердості із використанням методів динамічної твердометрії та інденування твердість поверхневого шару наплавленого даним сплавом становить $\sim 47 \text{ HRC}$ після наплавлення та $\sim 57 \text{ HRC}$ після деформаційного зміцнення.

Таблиця 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

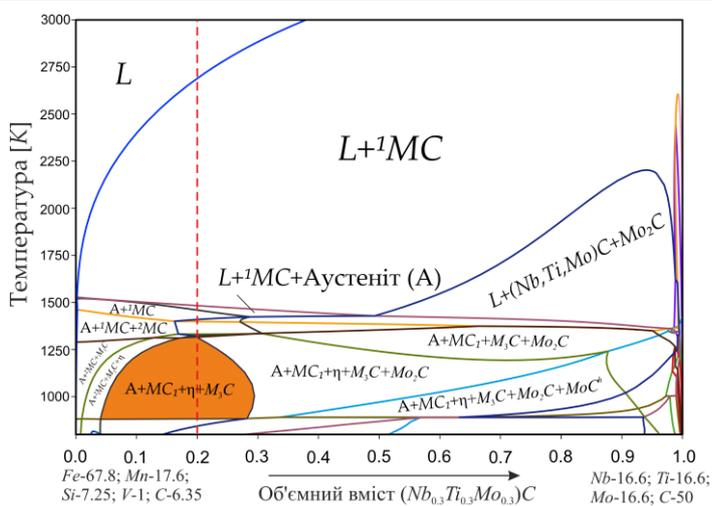


Рис. 24. Псевдобінарне сичення системи «високомарганцева сталь – складний тугоплавкий карбід $Nb_{0.3}Ti_{0.3}Mo_{0.3}C$ »

над 50 об. %). Аналіз мікроструктури поверхневого шару, наплавленого сплавом 360Г15М6Б6Т3С3Ф (рис. 25, а) 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,

Результати термодинамічного аналізу псевдобінарного сичення для сплаву 360Г15М6Б6Т3С3Ф (рис. 24), у якому компонентами прийнято леговану високомарганцеву сталь та карбідну фазу ($Nb_{0.3}Ti_{0.3}Mo_{0.3}C$) 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. %).

які достатньо рівномірно розподілені в аустенітній матриці. Об'ємний вміст карбідної фази становить ~ 20 об. %. *EDS* аналіз вздовж лінії, яка проходить через зерно карбідної фази (рис. 25, 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.

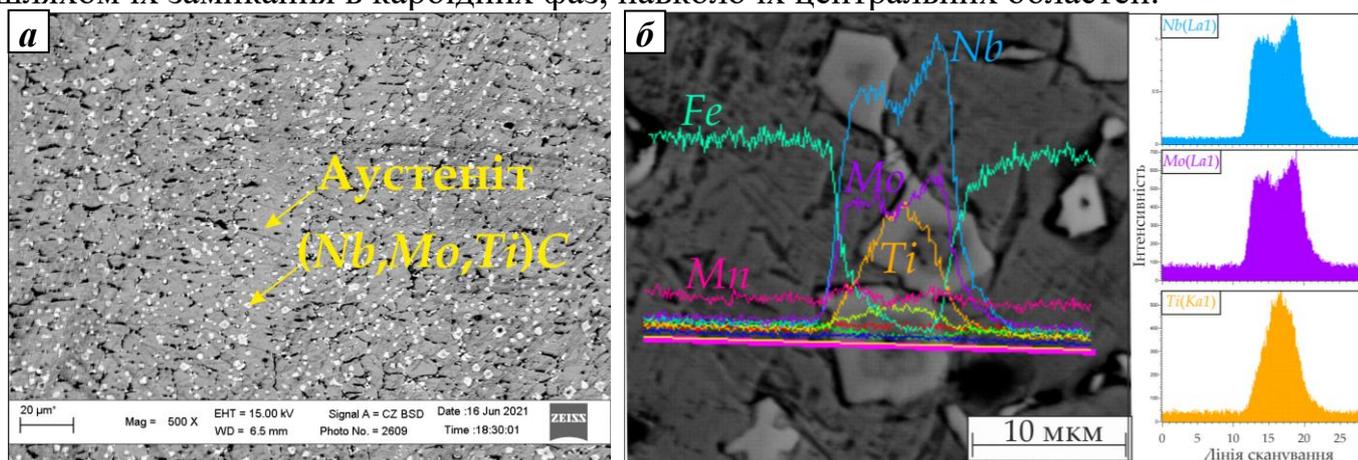


Рис. 25. Мікроструктура покриття наплавленого сплавом 360Г15М6Б6Т3С3Ф (а) та результати *EDS* аналізу карбідних фаз (б)

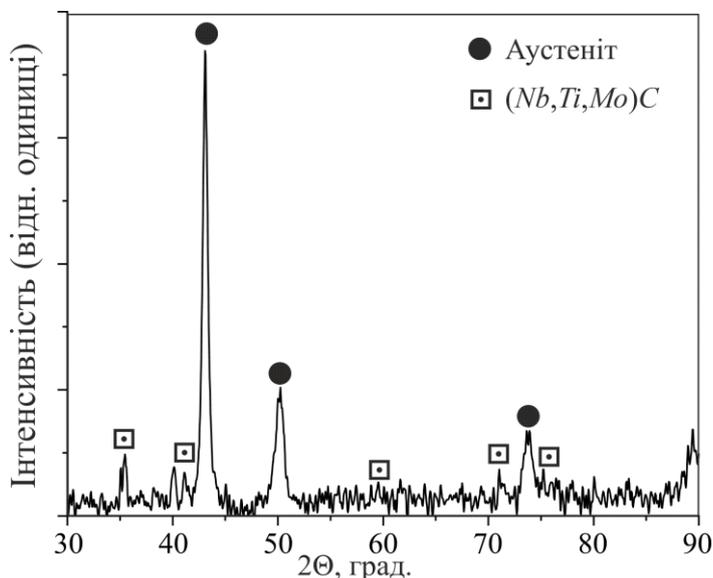


Рис. 26. Результати *XRD* аналізу покриття наплавленого сплавом 360Г15М6Б6Т3С3Ф

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.

Результати аналізу *XRD* для покриття, наплавленого сплавом 360Г15М6Б6Т3С3Ф (рис. 26) показують наявність двох фаз: твердого розчину на основі карбиду із структурою *NaCl* із параметром ґратки 4.376 ± 0.0029 Å та марганцевого аустеніту із параметром ґратки 3.633 ± 0.0005 Å, який є близьким до аустеніту сталі Гадфільда. Аналіз *EDS* «карт» розподілу елементів у наплавленому шарі (рис. 27) 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

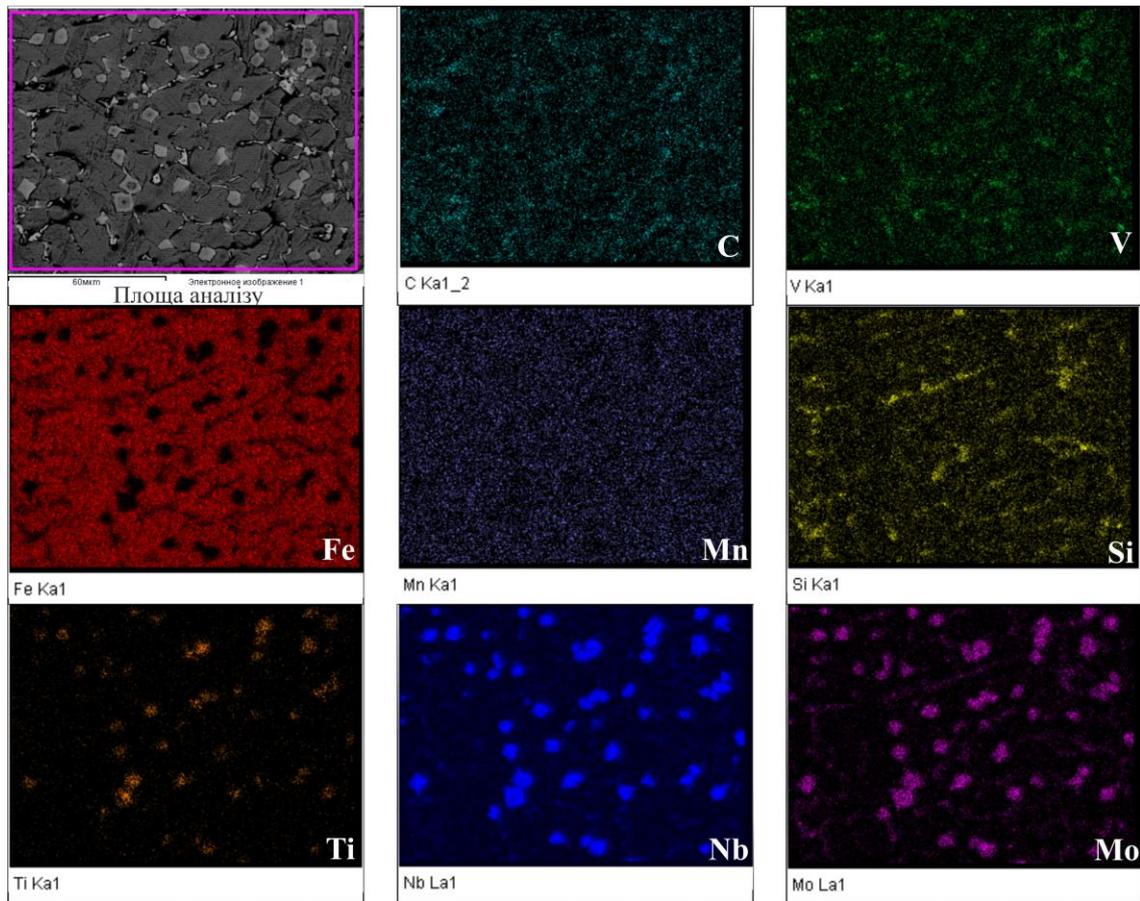


Рис. 27. Результати EDS аналізу покриття, наплавленого сплавом 360Г15М6Б6Т3С3Ф

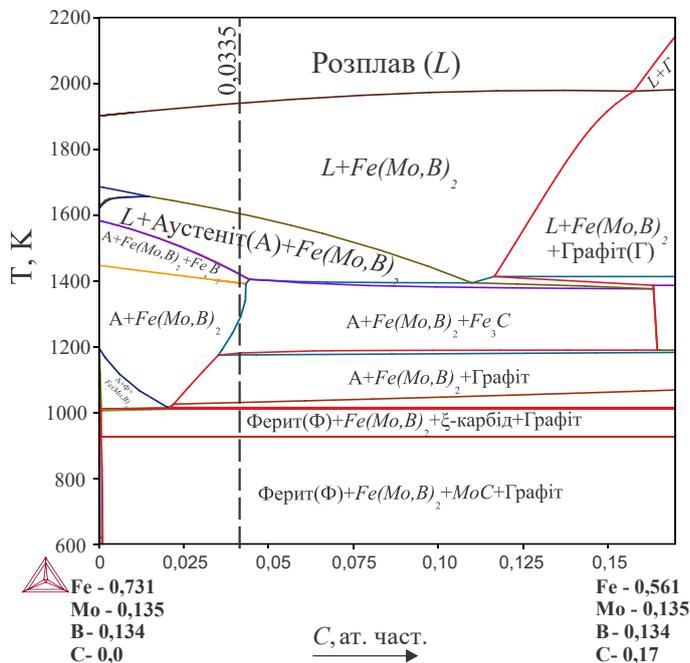


Рис. 28. Фрагмент політермічного січення системи Fe-Mo-B-C для сплавів із вмістом Mo та B 13,5 ат. %

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 $(Nb_{0,3}Ti_{0,3}Mo_{0,3})C$.

З метою вибору раціонального складу сплавів системи легування Fe-Mo-B-C було побудовано фрагмент відповідного політермічного січення (рис. 28). Його аналіз показує, що наявність у системі Mo та B в еквімолярних кількостях (~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 (~ 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 ξ – 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 . Для експериментальної перевірки даних, отриманих за результатами термодинамічного моделювання вибрано сплав складу $Fe-24Mo-2.7B-0.75C$ (мас. %). Результати XRD аналізу даного сплаву (рис. 29, а) показують, що

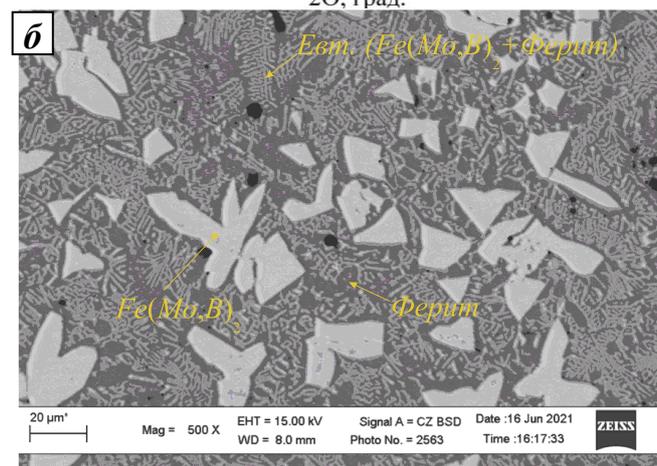
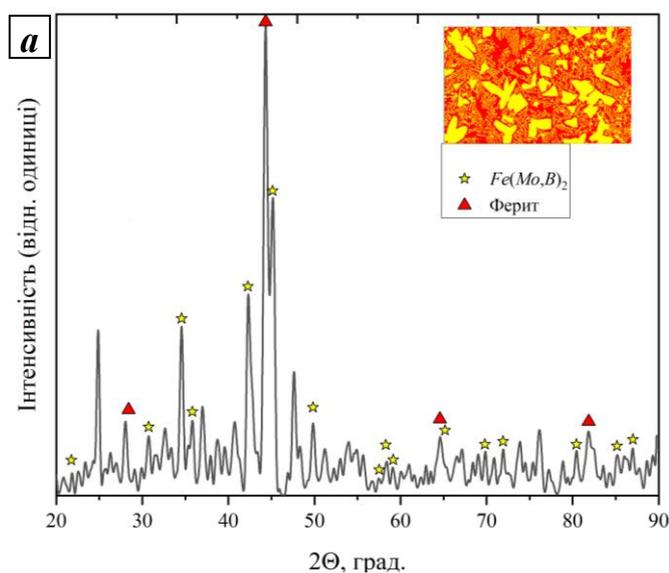


Рис. 29. Результати XRD аналізу (а) та мікроструктура (б) сплаву для наплавлення $Fe-24Mo-2.7B-0.75C$

його фазовий склад представлено двома основними фазами феритом ~ 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. 29, б). 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 °C (1173 K). Результати EDS аналізу (рис. 30) «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 відпові-

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 складову у даній системі проявляється значно слабше.

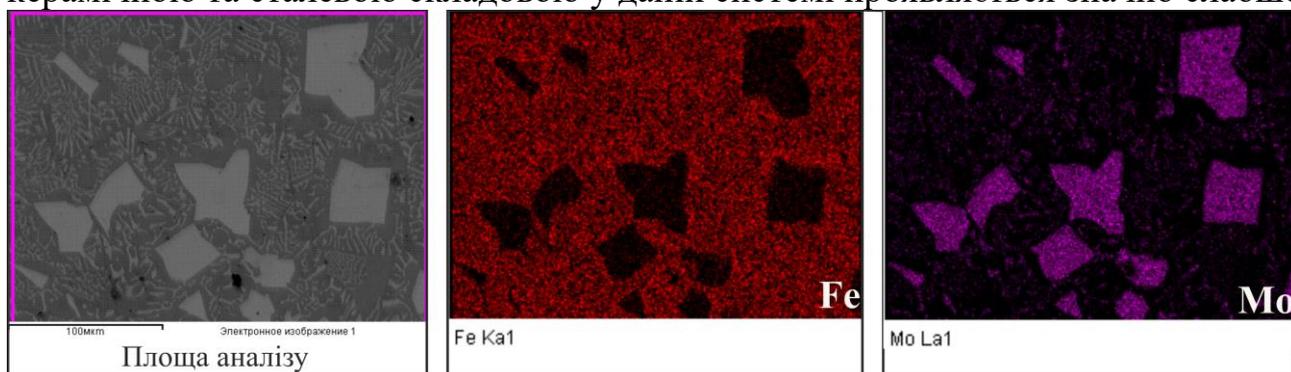


Рис. 30. EDS «карта» шару наплавленого сплаву $Fe-24Mo-2.7B-0.75C$

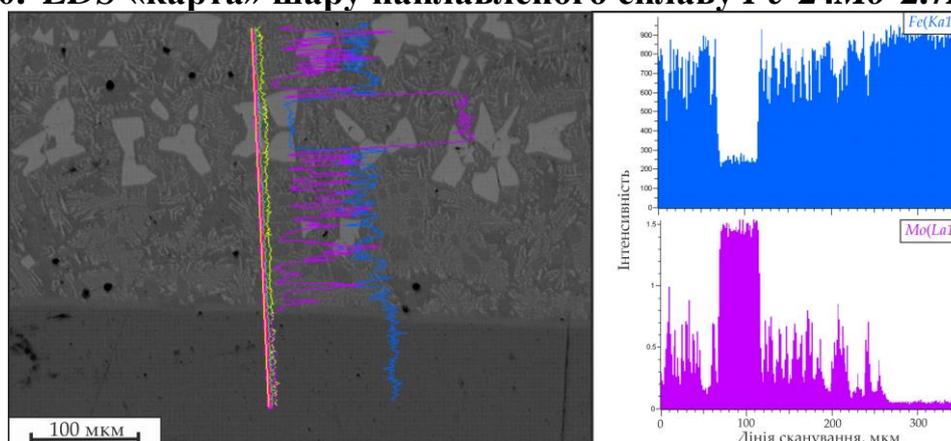


Рис. 31. Мікроструктура та результати *EDS* аналізу зони сплавлення покриття, наплавленого сплавом $Fe-24Mo-2.7B-0.75C$ (мас. %)

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. 32), 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 ~ 1975 до 1675 K. При цьому інтервал первинної кристалізації залишається практично незмінним (~ 350 K) 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 ~ 32 ат. % *Mn*. У діапазоні концентрацій від $\sim 2,5$ до ~ 30 ат. % вона межує із

трифазовою областю : аустеніт+ Mo_2FeB_2 +цементит, нижче якої (за температур < 1000 K) 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 ($Mo_{0.57}Fe_{0.29}C_{0.14}$).

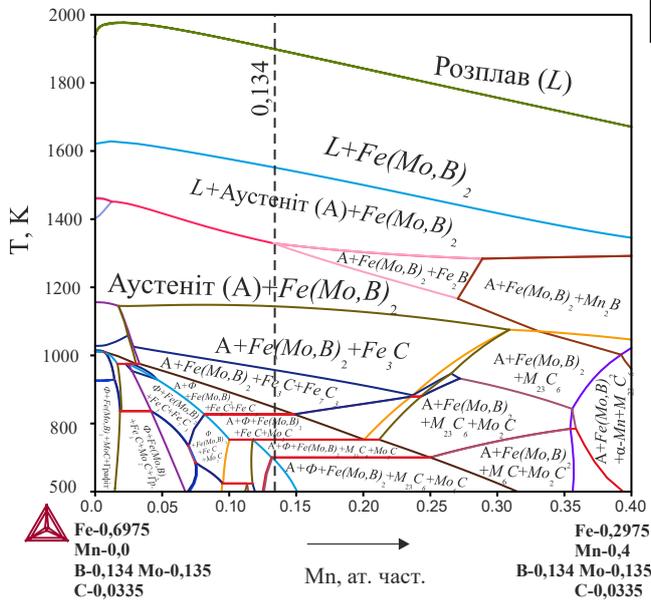


Рис. 32. Фрагмент політермічного січення системи $Fe-Mn-Mo-B-C$ для сплавів із вмістом $C - 3.35$ ат. %

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. Таким чином, оптимальною є концентрація $Mn \sim 13.4$ ат. %. 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. 33, а) даний сплав є двофазовий та представлено двома фазами аустенітом ~ 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 відповідає твердому розчину орієнтовного складу $(Fe_{0.75}Mn_{0.25})(Mo,B)_2$. За результатами мікроструктурного аналізу дана фаза формується у вигляді обмежених симетричних кристалітів складної морфології розмірами 10–50 мкм, а також входить до складу стержневої евтектики із аустенітом (рис. 33, б). Аустеніт формується також у вигляді достатньо широких однофазових областей, що межують як із твердим

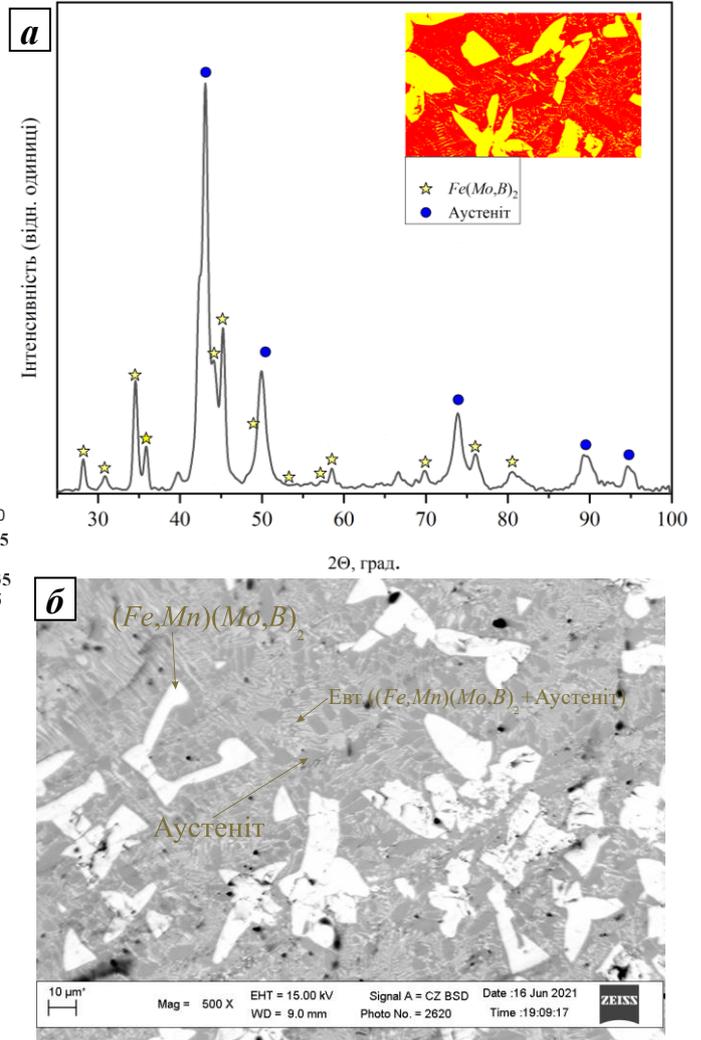


Рис. 33. Результати XRD аналізу (а) та мікроструктура (б) сплаву для наплавлення $Fe-13.7Mn-24Mo-2.7B-0.75C$

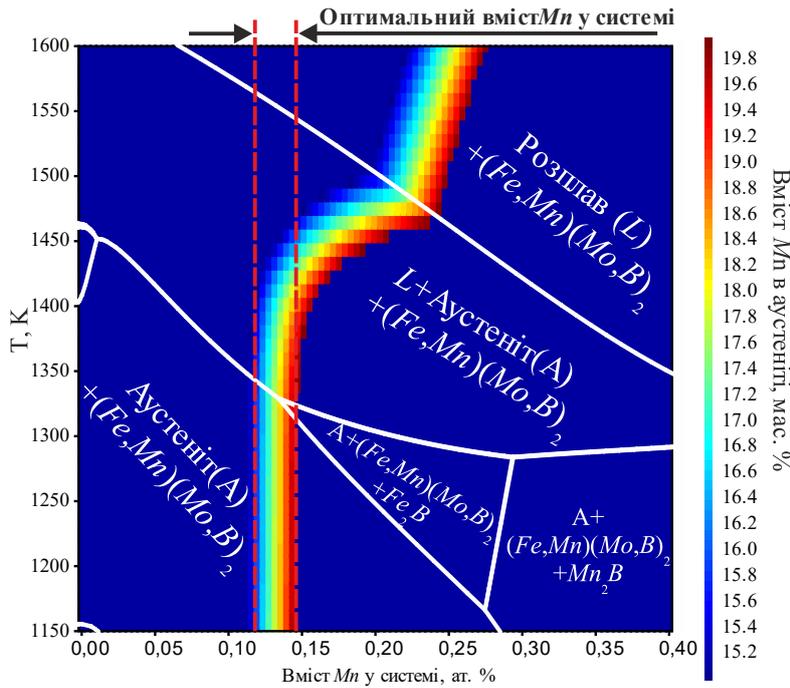


Рис. 34. Розрахована «карта» для визначення оптимального вмісту Mn у сплавах $Fe-Mn-24Mo-2.7B-0.75C$

(рис. 35) 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 $\sim 3-5$ мас. %. Переважна локалізація вуглецю відповідає порам та іншим незначним мікроструктурним дефектам.

Таблиця 2. Оптимізований склад сплаву для наплавлення системи «високомарганцева сталь – потрійний борид»

Вміст компонентів у сплаві для наплавлення 70M24Г13P3, мас. %				
Fe	Mn	Mo	B	C
59.1	13.5	24	2.7	0.7

Зона сплавлення сплаву 70M24Г13P3 (рис. 36) 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.

Шостий розділ присвячено визначенню склерометричної твердості та зносотривкості розроблених сплавів для наплавлення за різними схемами зношування. Склерометрична твердість шару (рис. 37, а), наплавленого сплавом 70M24Г13P3 характеризується достатньо різким переходом від матеріалу основи до наплавленого

розчином $(Fe_{0.75}Mn_{0.25})(Mo,B)_2$ так і з евтектичними колоніями. Враховуючи, що для забезпечення ефективного деформаційного зміцнення за $TWIP$ механізмом за вмісту ~ 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. 34). Таким чином, оптимальний склад сплаву буде відповідати наведеному у таблиці 2 та маркуванню 70M24Г13P3. Елементні EDS «карти» для сплаву оптимізованого складу 70M24Г13P3

шару, яка є вищою практично у 4 рази. Отримані дані добре корелюють із результатами вимірювання мікротвердості (рис. 37, б), відповідно до яких середня мікротвердість наплавленого шару становить ~ 14 ГПа.

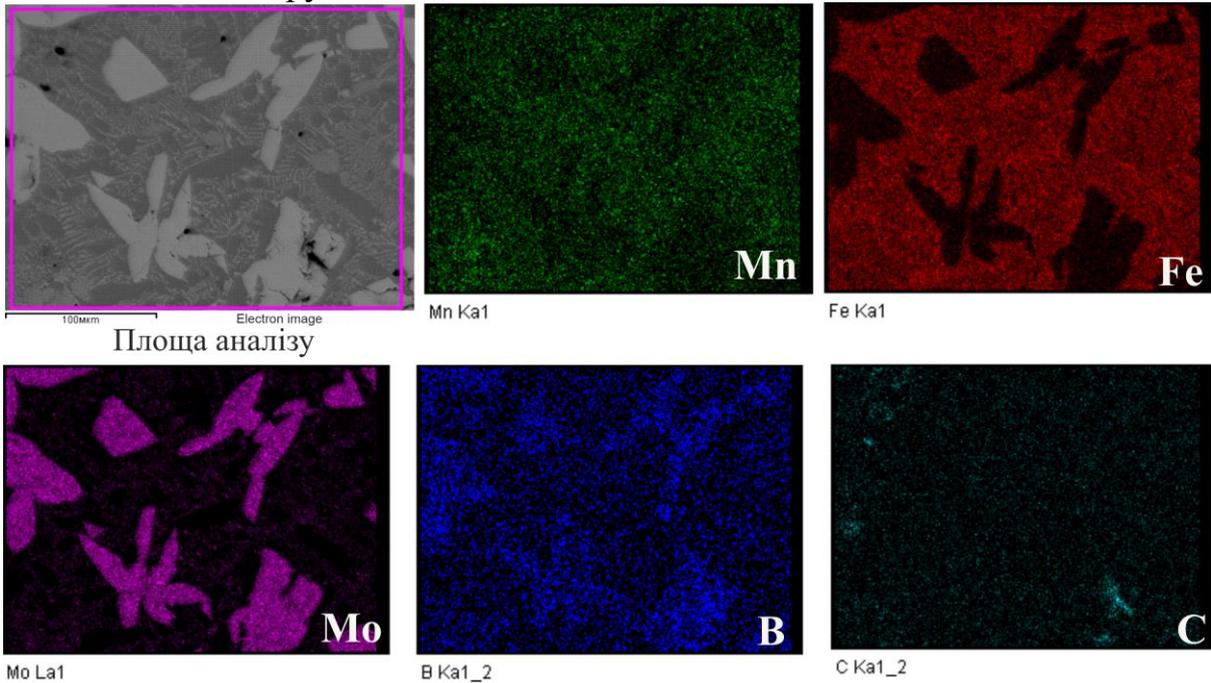


Рис. 35. Елементна EDS «карта» сплаву для наплавлення 70M24Г13P3

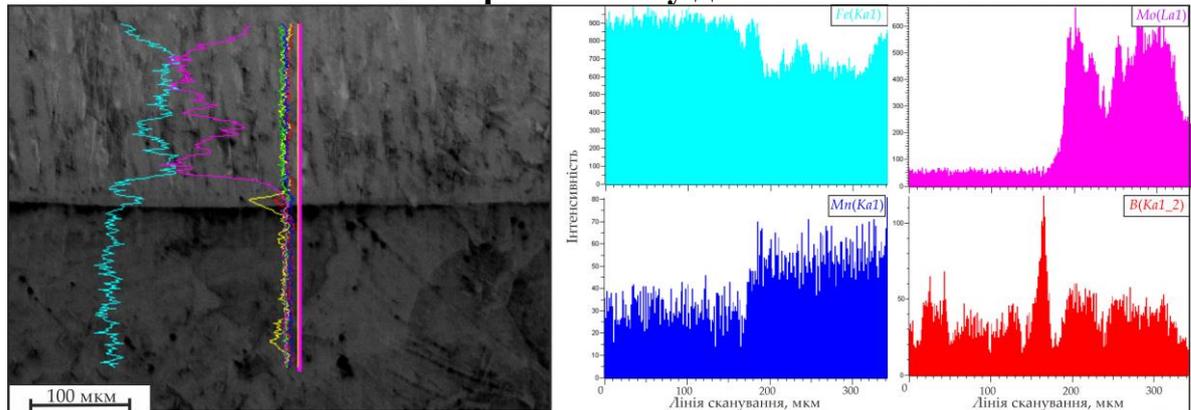


Рис. 36. Мікроструктура та результати EDS аналізу зони сплавлення покриття, наплавленого сплавом 70M24Г13P3 (мас. %)

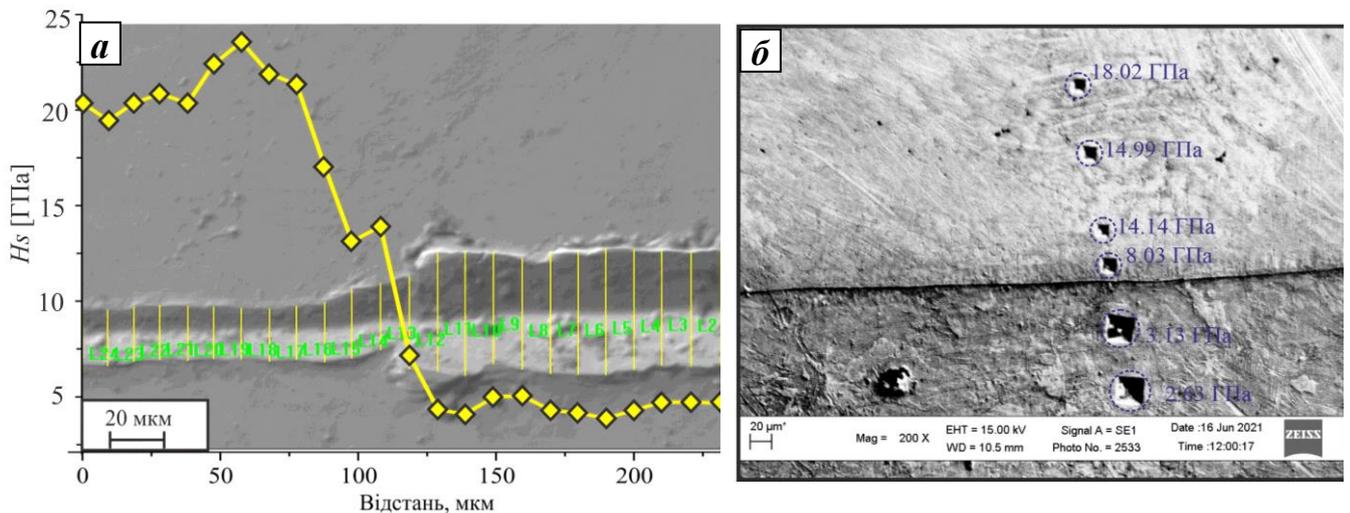


Рис. 37. Результати вимірювання склерометричної (а) та мікро- (б) твердості

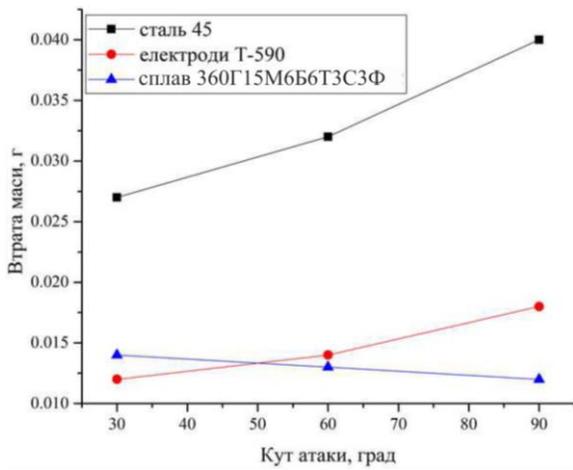


Рис. 38. Результати випробувань на газоабразивне зношування

показує, що за відносно низьких кутів атаки 30° (рис. 39, а) та 60° (рис. 39, б) на зношених поверхнях спостерігаються риски, які є результатом проходження процесів мікрорізання. Для випадку кута атаки 90° (рис. 39, в) риски на зношеній поверхні практично відсутні, при цьому на поверхні залишаються карбідні фази, закріплені в аустенітній матриці.

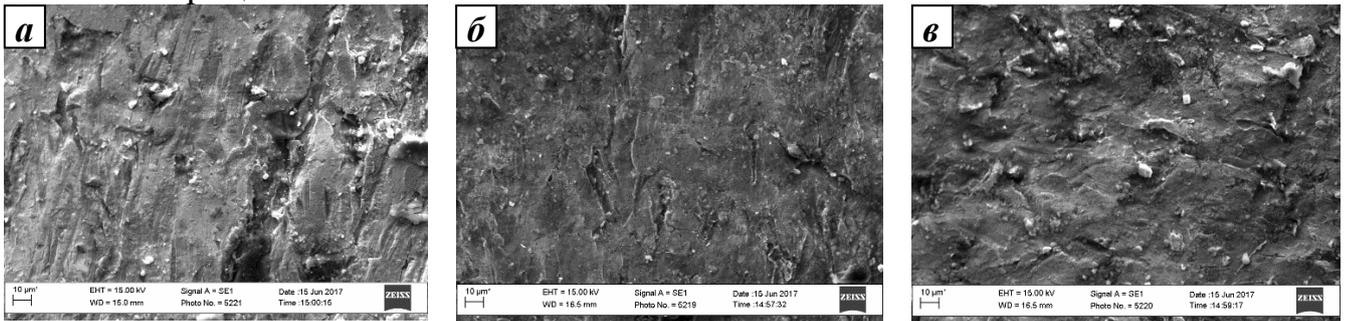


Рис. 39. Морфологія поверхонь сплаву 360Г15М6Б6Т3С3Ф після випробувань на газоабразивне зношування за різних кутів атаки: а – 30° ; б – 60° ; в – 90°

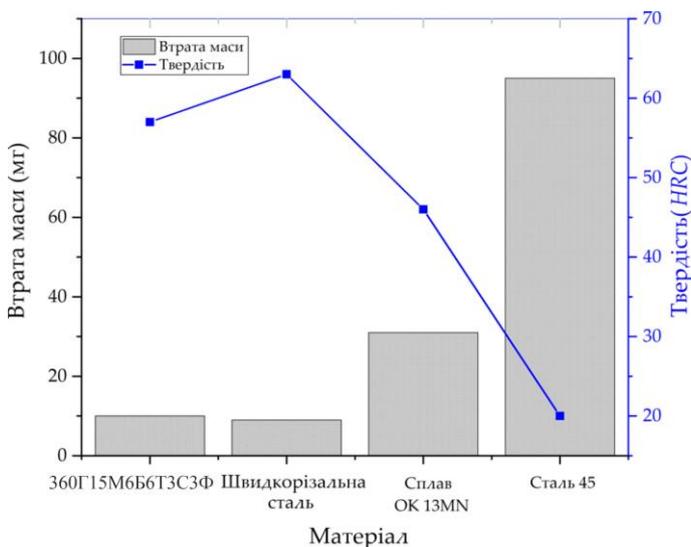


Рис. 40. Результати випробувань на ударно-абразивне зношування

Результати триботехнічних випробувань за умов газоабразивного зношування (аероабразивної ерозії) (рис. 38) із використанням відцентрового прискорювача показують, що розроблений сплав 360Г15М6Б6Т3С3Ф характеризується суттєво вищою зносостривкістю 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. Аналіз морфології зношених поверхонь, наплавлених сплавом 360Г15М6Б6Т3С3Ф

За результатами випробувань за умов ударно-абразивного зношування із урахуванням твердості матеріалів, вибраних для порівняльного аналізу (рис. 40), видно практично лінійну залежність між твердістю та зносостривкістю для усіх випробовуваних матеріалів, за винятком розробленого сплаву 360Г15М6Б6Т3С3Ф. Зносостривкість 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 зносо-

тривкості майже втричі вищу порівняно із серійним покриттям марки *OK13MN*, що забезпечують повністю аустенітну структуру.

Результати досліджень морфології зношених поверхонь після випробувань на ударно-абразивну зносотривкість 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. 41, *а*) вкрита треками, які формуються як результат мікропроорювання абразивними частинками, що відбувається після їх безпосереднього впровадження. При цьому карбідні фази залишаються закріплені в аустенітній матриці, що запобігає проходженню процесу мікрорізання наплавленого шару. На зношеній поверхні зразка, наплавленого електродами *OK13MN*, більшість дефектів спричинені розшаруванням деформованих шарів, яке призводить до формування відносно глибоких кратерів (рис. 41, *б*). Зношена поверхня зразка із швидкорізальної сталі (рис. 41, *в*) має сліди крихкого руйнування, представлені мікротріщинами, що формують локальні сітки, які викликають відшарування поверхневого шару.

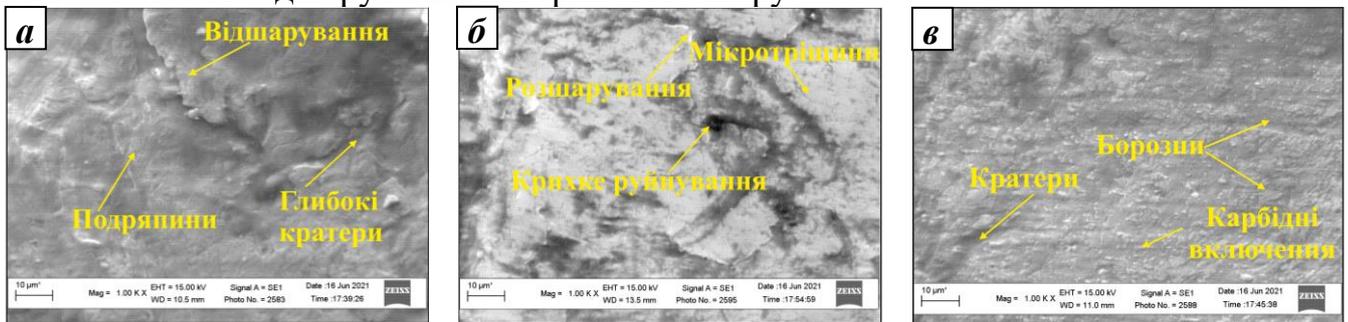


Рис. 41. Морфологія поверхонь після випробувань на ударно-абразивне зношування: *а* – сплав *OK13MN*; *б* – швидкорізальна сталь; *в* – сплав *360Г15М6Б6Т3С3Ф*

За результатами мікродюрOMETРИЧНИХ досліджень зношених поверхонь, наплавлених сплавом *360Г15М6Б6Т3С3Ф* після тертя по сталевому контртілу у площині перпендикулярній до зони контакту поблизу поверхні тертя було виявлено помітний градієнт мікротвердості. Зокрема, на відстані до ~ 75 мкм від зони контакту мікротвердість знаходиться на рівні 7–8 ГПа, тоді як на відстані ~ 75 –200 мкм її значення знаходяться в межах 6–7 ГПа. На відстані понад ~ 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 сталевोї фази за механізмом характерним для *TWIP* сталей.

Порівняльний аналіз зносу за умов абразивного зношування по вільному абразиву (рис. 42) показує, що найвищим рівнем зносотривкості характеризуються шари наплавлені матеріалом *EnDotec DO*611x* системи *WC-Ni*, проте використання сплаву *70M24Г13P3* із боридним зміцненням дозволяє забезпечити рівень зносотривкості лише на ~ 12 % нижчим ніж для вольфрамового сплаву, що є найвищим показником серед усіх досліджених безвольфрамових матеріалів. Поряд із цим, зносотривкість розробленого сплаву *360Г15М6Б6Т3С3Ф* є вищою порівняно із серійним високохромистим сплавом *EnDotec DO*332* та експериментальними висомарганцевими сплавами *70T16P24Г7C3* та *300X10Г10T4*.

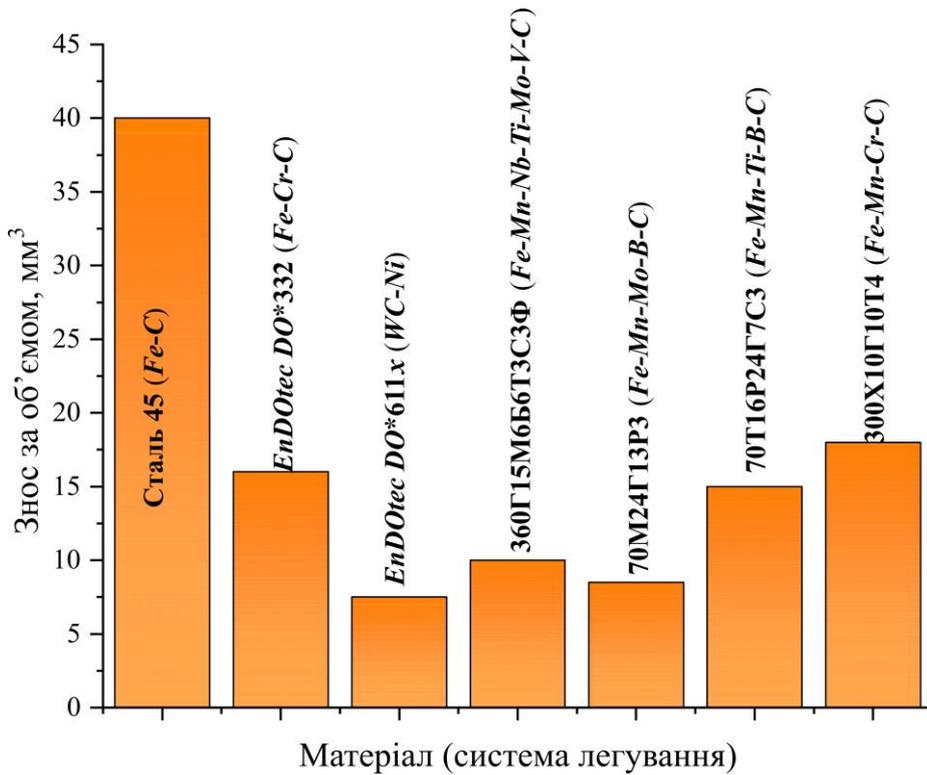


Рис. 42. Результати триботехнічних випробувань за умов тертя по вільному абразиву

механізмів зношування спостерігається значна різниця у характері руйнування самих твердих фаз, зокрема для сплаву 70М24Г13Р3 боридні включення руйнуються за вточним механізмом, тоді як для частинки WC має місце крихке руйнування, про що свідчить наявність фасеток сколювання у тілі карбідів.

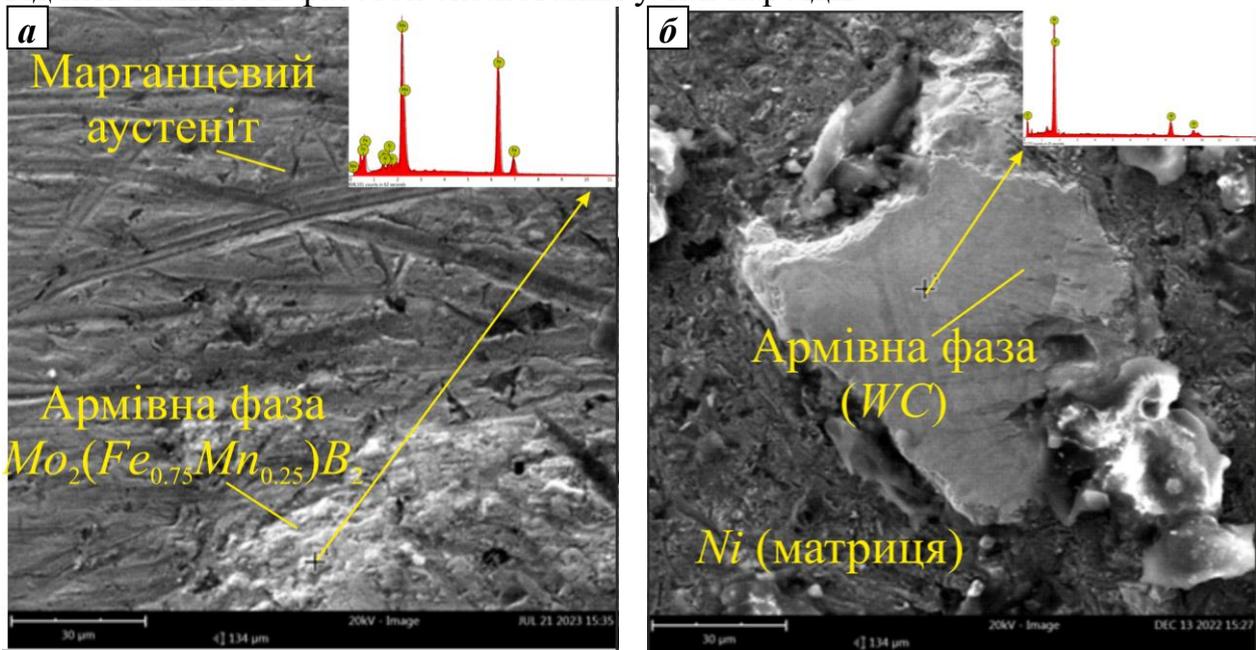


Рис. 43. Результати аналізу морфології поверхонь наплавлених шарів після триботехнічних випробувань : а – 70М24Г13Р3; б – EnDOtec DO*611x

Аналіз морфології зношених поверхонь наплавлених дослідним сплавом 70М24Г13Р3 (рис. 43, а) та вольфрамовим сплавом EnDOtec DO*611x (рис. 43, б) показує, що висока зносотривкість в обох випадках забезпечується наявністю масивних (розмірами понад 50 мкм) включень твердих армівних 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. Не зважаючи на загальну схожість

У цьому розділі наведено результати промислової апробації розроблених сплавів для наплавлення. Електродугове наплавлення порошковими стрічками, що забезпечують структуру поверхні складу 360Г15М6Б6Т3С3Ф було застосовано для багатократної реставрації робочих поверхонь роторів дробарок із виготовлення щєбню *PULVOMATIC 1145*, відновлення робочих поверхонь замків бурильних труб ЗПК-127 ($D=127$ мм), реставрації робочих поверхонь автозчепного пристрою залізничного транспорту СА–3 шляхом наплавлення на тягові поверхні великого та малого зуба. Сплав 70М24Г13РЗ було використано для зміцнення корпусної частини конічних різців вугільних комбайнів, результати показали, що зносотривкість різців, наплавлених розробленим сплавом 70М24Г13РЗ є практично у 2.75 та 3.75 рази вищою порівняно із серійним сплавом *Capilla HR MAG* та термообробленою сталлю, відповідно. Наплавлення сплавом 70М24Г13РЗ було застосовано для корпусів різців та скребків дорожньої фрези *Wirtgen 1000 DC* за умов фрезерування шару асфальтного покриття загальною площею ~ 5000 м². Результати порівняння стандартного та наплавленого різця показали, що знос наплавлених різців є нижчим на 30 %. Результати промислових випробувань екскаватора *JCB* із зубами, наплавленими сплавом 70М24Г13РЗ за умов роботи 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 наплавленні по двох площинах та лише по внутрішній площині, відповідно. Також сплав 70М24Г13РЗ було використано для наплавлення бронепластин, виготовлених із сталі *Armox® 440T* товщиною 6 мм. Випробування проведені відповідно до ДСТУ 8782:2018 із використанням гвинтівки СВД та вражаючим елементом у вигляді легкої кулі зі сталевим нетермозміцненим осердям із відстані 10 м та швидкості 830 ± 15 м/с показали, що за таких умов спостерігається пробиття пластини не спостерігається, тоді як для пластин без наплавлення пробиття є наскрізним.

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 надґраток із атиферромагнітним упорядкуванням, отримані за результатами експериментальних досліджень, проведених методами *XRD* та мессбауерівської 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 $R4/mbm$). 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 $Fe-Mo-Mn-V-C$ 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 та 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 $Fe-Mn-Mo-B-C$, 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 ОК13МН 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 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 Cr_3C_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. Prsyazhnyuk, P. M., Shihab, T. A., Panchuk, V. H. (2016). Formation of the structure of Cr_3C_2 -MNMts 60-20-20 cermets. *Materials Science*, 52(2), 188–193. <https://doi.org/10.1007/s11003-016-9942-0> (Scopus, Q3)
3. Prsyazhnyuk, 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., Prsyazhnyuk, 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-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., Prsyazhnyuk, 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_2 -TiC-сталь, полученных совмещением электродуговой наплавки и СВС. *Металлофізика 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, І. 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. Prsyazhnyuk, 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., 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 B₄C/Mo. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4(12 (106)), 46–51. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.206568> (*Scopus, Q3*)
21. Prysyzhnyuk, 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. Prysyzhnyuk, 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., Prysyzhnyuk, 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. Prysyzhnyuk, 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., Prysyzhnyuk, 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. Prysyzhnyuk, 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. Prysyzhnyuk, 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. Prysyzhnyuk, 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., Prysyzhnyuk, 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. Prysyzhnyuk, 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., Prysyzhnyuk, P., Aulin, V., & Boichuk, V. (2021). Multilayered MoS_2/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., Андрусишин 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 нафтогазового 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., Prysyzhnyuk 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., Prysyzhnyuk 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. Іванов 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., Андрусишин 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*, легуваних *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. *Інженерія поверхності і реновація izdeliy*: матеріали 20-й Международной научно-технической конференции, Червень 01-05, 2020, Київ, 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.

АНОТАЦІЯ

Присяжнюк П.М. Наукові основи формування зносоударотривких покриттів системи «високомарганцева сталь – тугоплавкі сполуки» електродуговим наплавленням. – 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 $Fe-Mn-Mo-V-C$, які призначені для електродугового наплавлення із використанням порошкових електродних матеріалів (у вигляді стрічок та електродів для електродугового механізованого та ручного наплавлення, відповідно). Для сплавів даних систем характерне поєднання деформаційного та дисперсійного зміцнення завдяки формуванню матрично-армованої структури, де роль матриці виконує марганцевий аустеніт, а роль армівних фаз а роль армівних фаз тугоплавкі сполуки із високою (понад 20 ГПа) мікротвердістю.

Проведено теоретичний аналіз, в рамках теорії функціоналу електронної густини, для аустеніної та тугоплавких армівних фаз. Це дозволило створити адекватну модель аустеніту, використання якої дає прогнозувати термодинамічні та механічні властивості аустенітних фаз різного складу. Шляхом використання методу віртуального кристалічного наближення для 15-ти карбідних фаз системи $Nb-Ti-Mo-V-C$ із структурою $NaCl$ було встановлено, що найбільш оптимальним поєднанням механічних характеристик характеризується твердий розчин $(Nb, Ti, Mo)C$ з еквімолярним вмістом металевих компонентів. Визначено термодинамічні та механічні властивості невпорядкованих твердих розчинів $Mo_2(Fe_x, Mn_{1-x})B_2$ та показано, що у високомарганцевих сталях стабільною є фаза $Mo_2(Fe_{0.75}Mn_{0.25})B_2$ із мікротвердістю ~ 24.5 ГПа.

Встановлено нові термодинамічні параметри, які визначають ступінь розчинності Mn у карбідах NbC , TiC , VC та MoC (просторова група $Fm-3m$) та потрійному бориді Mo_2FeB_2 . Це дозволило створити базу даних термодинамічних функцій (формат TDB), яка дозволяє прогнозувати рівноважний фазовий склад сплавів у системах легування $Fe-Mn-Nb-Ti-Mo-V-Si-C$ та $Fe-Mn-Mo-V-C$ та проводити раціональний вибір їх компонентного складу.

Експериментально встановлено особливості формування структури та фазового складу наплавлених покриттів систем легування «високомарганцева сталь–простий карбід» та «залізо–складний карбід». На основі співставлення отриманих результатів, було розроблено два склади зносоударотривких сплавів для наплавлення 360Г15М6Б6Т3С3Ф та 70М24Г13Р3, призначених для умов роботи, де домінуючим є ударне або абразивне зношування, відповідно. Результати триботехнічних досліджень за умов ударно-абразивного зношування сплаву 360Г15М6Б6Т3С3Ф показали, що його зносотривкість є вищою в ~2.5 рази порівняно із серійним сплавом *OK13Mn*. За результатами випробувань за умов тертя по незакріпленому абразиву зносотривкість сплаву 70М24Г13Р3 є вищою в ~1.5 рази порівняно із серійним високохромистим сплавом *EnDOtec DO*332* та лише на 12 % нижчою порівняно із вольфрамовим сплавом *EnDOtec DO*611x* (система *WC-Ni*).

Розроблені матеріали у вигляді порошкових стрічок для електродугового наплавлення було використано для відновлення та зміцнення деталей розмольного, гірничого, нафтогазового та ін. обладнання.

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

ANNOTATION

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 within the «high-manganese steel - refractory compounds" system within the Fe-Mn-Nb-Ti-Mo-V-Si-C and Fe-Mn-Mo-B-C alloying systems, intended for arc hardfacing using powder electrode materials (in the form of wires and electrodes for arc mechanized and manual welding, respectively). These alloy systems are characterized by a combination of deformation and dispersion strengthening due to the formation of a matrix-reinforced structure, where the matrix is manganese austenite, and the role of reinforcing phases is played by refractory compounds with high (over 20 GPa) microhardness.

A theoretical analysis has been carried out within the framework of the of density functional theory for austenite and refractory phases. This allowed creating an adequate model of austenite, the use of which allows predicting the thermodynamic and mechanical properties of austenitic phases of different compositions. By using the virtual crystal approximation method for 15 carbide phases of the Nb-Ti-Mo-V-C system with a NaCl structure, it was established that the most optimal combination of mechanical characteristics is characterized by a solid solution (Nb,Ti,Mo)C with equimolar content of metallic components. The thermodynamic and mechanical properties of disordered solid solutions $Mo_2(Fe_xMn_{1-x})B_2$ have been determined, and it has been shown that the stable phase in high-manganese steels is $Mo_2(Fe_{0.75}Mn_{0.25})B_2$ with a microhardness of ~24.5 GPa.

New thermodynamic parameters have been established, determining the solubility degree of Mn in carbides NbC, TiC, VC, and MoC (space group Fm-3m) and in the ternary boride Mo₂FeB₂. This has enabled the creation of a thermodynamic database (in TDB format), allowing for the prediction of the equilibrium phase composition of alloys in the Fe-Mn-Nb-Ti-Mo-V-Si-C and Fe-Mn-Mo-B-C alloying systems and rational selection of their element composition.

Experimental investigations have revealed the peculiarities of structure formation and phase composition of deposited coatings in alloy systems «high-manganese steel - simple carbide" and «iron - complex carbide." Based on the comparison of the obtained results, two compositions of wear-resistant alloys have been developed for the hardfacing namely 360G15M6B6T3C3F and 70M24G13P3, intended for conditions where impact or abrasive wear predominates, respectively. The results of wear tests under impact-abrasive wear conditions of the alloy 360G15M6B6T3C3F have shown its wear resistance to be approximately 2.5 times higher compared to the serial OK13Mn alloy.

According to the test results under friction conditions against free abrasive, the wear resistance of the alloy 70M24G13P3 is approximately 1.5 times higher compared to the standard high-chromium alloy EnDOtec DO332 and only 12% lower compared to the tungsten alloy EnDOtec DO611x (WC-Ni system).

The developed materials in the form of powder wires for arc hardfacing have been used for the restoration and strengthening of components in milling, mining, oil and gas, and other equipment.

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