

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

Присяжнюк П.М., Сем'яник І.М.

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

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

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

### Вступ

Використання високомарганцевої сталі в чистому вигляді як матеріалу для зносостійкого наплавлення раціональне для умов роботи, які передбачають високий рівень динамічних та (або) питомих навантажень, за яких інші види зношування виражені слабо. Це зумовлено тим, що високомарганцеві сталі характеризуються низькою стійкістю за умов безударного стирання в середовищах абразивних мас, матеріалів із волокнистою будовою (біомаси) та ін. Одним із найбільш ефективних шляхів для підвищення зносостійкості високомарганцевої сталі за умов абразивного зношування є її легування карбідоутворювальними елементами, такими як Cr, Ti, Nb, V, Mo тощо, а також їхніх комбінацій із розрахунку на утворення у структурі тугоплавких карбідів із високою мікротвердістю. Однак розширення системи легування високомарганцевої сталі за рахунок введення карбідоутворювальних елементів у деяких випадках може призвести до повної або часткової втрати сталлю здатності до деформаційного зміцнення через низку причин, основними з яких є: значне розчинення Mn у карбідній фазі; розчинення металевого компоненту карбідів в аустеніті; стабілізація цементиту та виділення його на ранніх стадіях охолодження у твердій фазі; утворення інтерметалідних сполук Mn або стабілізація його нижчих карбідів типу  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  та ін.; формування крихких структур евтектичного типу або формування жорсткого карбідного каркасу. Отже, обґрунтований вибір виду та кількості карбідоутворювальних елементів для легування високомарганцевої сталі повинен здійснюватися на основі урахування його впливу на ширину та характер областей фа-

зової рівноваги (насамперед аустенітної), поряд із встановленням морфології, характерної для карбідних фаз у разі їхнього виділення з розплаву та із твердого розчину.

### Аналіз публікацій

Використання сплавів на основі Fe, зміцнених карбідними фазами V, є досить поширеною практикою для підвищення абразивної зносостійкості поверхневих шарів методами електродугового наплавлення. Авторами [1] було проведено дослідження впливу домішок V на структуру та зносостійкість покриттів на основі заевтектичних чавунів системи Fe-Mn-Si-Cr-C, які наносили електродуговим наплавленням порошковими стрічками, що містили суміш ферохрому, феромарганцю та ферокремнію. Результати показали, що додавання ванадію в кількості лише 3 мас. % призводить до значного (практично на порядок) подібнення карбідних фаз та підвищення зносостійкості за умов тертя по абразивному прошарку практично втричі. Такий характер зміни структури та властивостей автори пов'язують із модифікованою дією карбіду ванадію, який виділяється на ранніх стадіях кристалізації та виконує роль центрів для росту карбідів  $M_7C_3$ . Легування доевтектичних сплавів системи Fe-Cr-C карбідом ванадію проведено в роботі [2]. Покриття наносили методом електродугового нанесення покриттів неплавким електродом попередньо спресованих заготовок, що склалися із сумішей порошків металічних V та Cr, а також їхніх карбідів. Максимальний вміст V у покритті становив 2,4 мас. %. Результати дослідження структури отриманих сплавів показують, що їхньою основною структурною складовою є пластинчаста евтектика

ферит ( $\alpha$ ) +  $M_{23}C_6$ , у міжзеренному просторі якої містяться дисперсні включення  $V_4C_3$  із волокнистою будовою. Результати диференційного термічного аналізу сплавів для наплавлення показали, що різниця між температурою кристалізації карбідної фази та евтектики є незначною ( $\sim 50$  °C). Це вказує на те, що практично весь  $V_4C_3$ , який міститься в системі, кристалізується у складі евтектики із феритом. Отже, сплави, леговані ванадієм, складаються із двох евтектик:  $\alpha + M_{23}C_6$  та  $\alpha + M_{23}C_6$ . Підвищення вмісту V від 0 до 2,4 призводить до суттєвого підвищення твердості (від 46 до 53 HRC) та абразивної зносостійкості (практично удвічі). У роботі [3] наведено результати досліджень з вивчення впливу легування V (у кількості до 4 мас. %) на структуру та властивості заевтектичних сплавів системи Fe-Cr-C, нанесених електродувим наплавленням порошковими стрічками. Результати досліджень показали: підвищення вмісту V у сплавах приводить як до зменшення розмірів зерен так і до зміни їхньої морфології (мірою збільшення кількості V огранена форма зерен переходить у сферичну). Крім того, спостерігається зниження стабільності аустенітної фази та збільшується кількість мартенситу в структурі. Отже, за даними авторів у разі підвищення вмісту V від 0 до 4 мас. % структура сплавів переходить із аустеніто-карбідної ( $M_7C_3$ ) у мартенситно-карбідну ( $M_7C_3$ ). Такі зміни супроводжуються підвищенням твердості (від 53 до 56 HRC) та абразивної зносостійкості практично удвічі.

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

#### Мета і постановка завдання

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

– проведення термодинамічного аналізу системи Fe-Mn-Si-V-C у концентраційних інтервалах, які відповідають складам електродувим покриттів;

– визначення фазового складу структури та деяких властивостей покриттів системи Fe-Mn-Si-V-C.

#### Результати та їхнє обговорення

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

Оцінку фазового складу покриттів системи легування Fe-Mn-Si-V-C проводили на основі її аналізу квазібінарного січення по лінії (Fe, Mn, Si, C) – VC. Для перевірки коректності термодинамічних параметрів, вибраних для розрахунку, проводилось порівняння розрахованих ліній фазової рівноваги, отриманих для ізотермічного січення системи Fe-V-C за умови 1273 К із результатами експериментів, наведених у роботі [5]. Результати (рис. 1) показують, що, зокрема, для багатого залізом кута ізотермічного січення експериментальні точки, які показують розчинність VC в аустеніті відповідають розра-

хованій лінії, що обмежує аустенітну область зі сторони двофазової області  $A+VC$ . Це створює передумови для розширення концентраційного та температурного інтервалів визначення областей фазової рівноваги. Як видно із побудованого ізотермічного січення в процесі взаємодії  $V$  із  $C$  утворюються три карбідні фази:  $VC$ ,  $V_3C_2$  та  $V_2C$ , серед яких у рівновазі із аустенітом існує лише фаза із ГЦК ґраткою, близька до монокарбіду ванадію  $VC_x$ . Для  $V$  характерна висока розчинність як у цементиті, так і у фериті, що призводить до існування широких концентраційних областей фазової рівноваги:  $VC+M_3C+C_{гр}$ ,  $A+VC+M_3C$  та  $\Phi+M_3C$ .

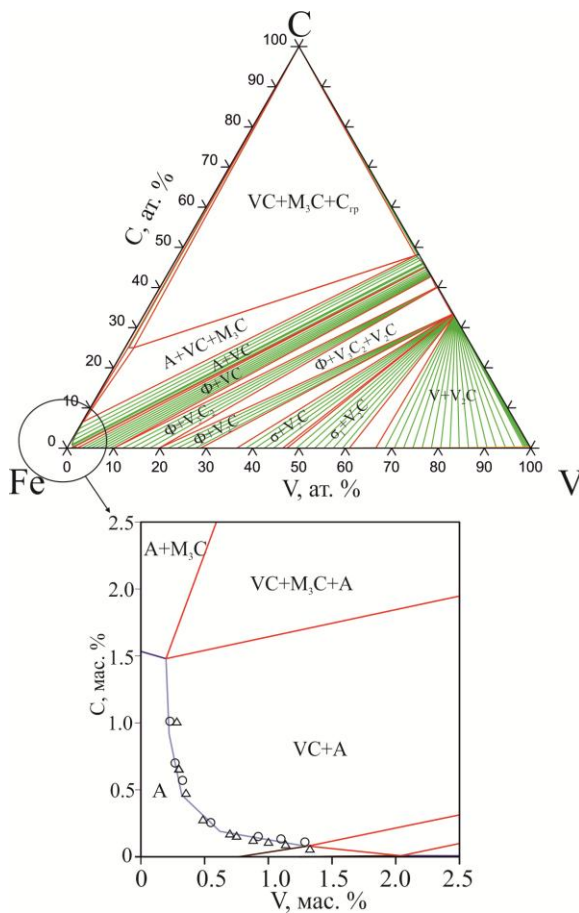


Рис. 1. Розраховане ізотермічне січення системи  $Fe-V-C$  за умови 1273 К (точками показано експериментальні дані роботи [5])

У випадку високих концентрацій  $V$  та низького вмісту  $C$  у системі  $Fe-V-C$  утворюються інтерметалідні фази, склад яких, залежно від вмісту  $V$ , відповідає формулам  $Fe_8V_8(Fe,V)_8$  та  $(Fe,V)_{10}V_4(Fe,V)_{16}$ .

Квазібінарне січення системи  $Fe-Mn-Si-V-C$  по лінії  $(Fe, Mn, Si, C)$  – належить до

евтектичного типу. Евтектична концентрація становить близько 1,5 %  $VC$  та припадає на температуру  $\sim 1500$  К до 2600 К (рис. 2). Після завершення кристалізації утворюється двофазова область  $A+VC$ , ширина температурного діапазону існування якої суттєво звужується в процесі підвищення вмісту карбідної фази. Подальше зниження температури призводить до стабілізації цементитної фази, яка існує в рівновазі з аустенітом та  $VC$  у широкому діапазоні температур.

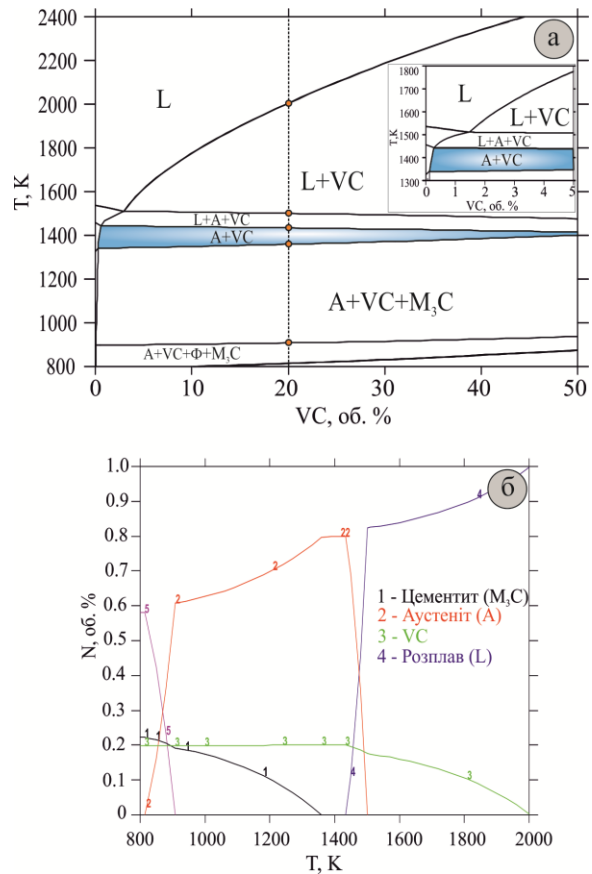


Рис. 2. Політермічне січення системи  $Fe-Mn-Si-V-C$  по лінії  $Fe75.5-Mn19-Si4-C1.5-VC$  (а) та температурна залежність рівноважної кількості фаз для сплаву із вмістом 20 об. %  $VC$  (б)

Аналіз температурних залежностей рівноважної концентрації аустенітної та карбідної фази (рис. 3) показує, що між ними має місце достатньо висока взаємна розчинність, яка спричинена перерозподілом  $V$  та  $Mn$ . Вміст  $Mn$  у  $VC$  у процесі охолодження в присутності рідкої фази та у двофазовій області  $A+VC$  зростає та досягає максимального значення ( $\sim 3,8$  %) на межі із трифазовою областю, у якій проходить виділення цементиту. Вміст  $V$  в аустеніті має найвище значення в момент його кристалізації із розплаву ( $\sim 0,45$  %), яке

у разі подальшого охолодження у двофазовій області (A+VC) зменшується до  $\sim 0,1 - 0,15$  мас. %.

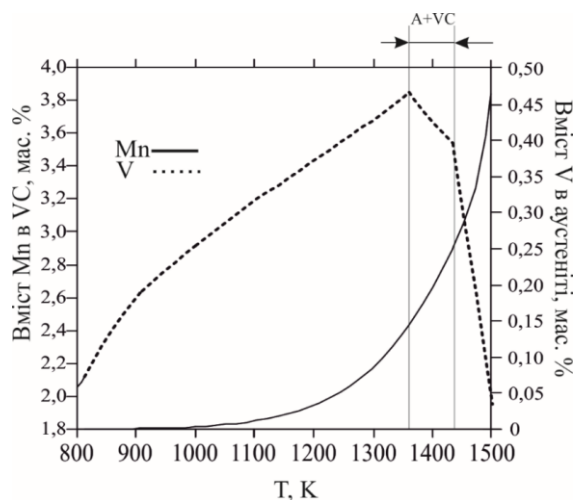


Рис. 3. Температурні залежності рівноважної розчинності Mn у VC та V в аустеніті

Отже, характер розташування областей фазової рівноваги для системи «високомарганцева кремниста сталь – VC» показує, що отримання у вказаній системі двофазових аустеніто-карбідних сплавів ускладнене через підвищення стабільності цементитної та феритної фаз, особливо за умови високих концентрацій карбідної фази.

Результати аналізу мікроструктури (рис. 4) показують, що карбідна фаза виділяється у вигляді дисперсних включень без виразної геометрії, які розташовані в центральних областях аустенітних дендритів та у вигляді тонкого прошарку по їх границях.

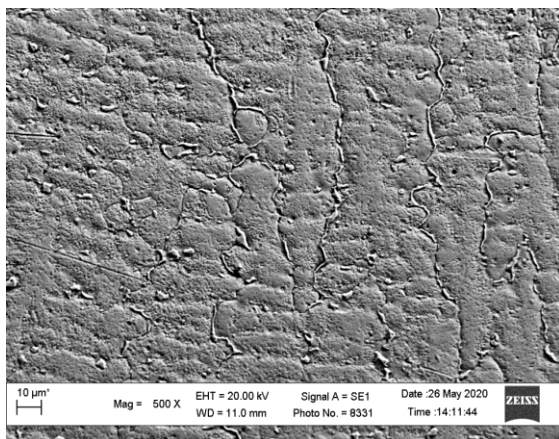


Рис. 4. Мікроструктура електродугового покриття системи «високомарганцева кремниста сталь – VC» (вміст VC у початковій шихті  $\sim 15$  % об.)

Різниця в морфологічних особливостях карбідної фази спричинена їхньою кристалізацією на різних етапах затвердіння: спочатку з розплаву кристалізується VC, який виконує роль центрів для кристалізації аустенітної фази та в результаті розташовується в центральних областях зерен, а далі в трифазовій (A+L+VC) та двофазовій (A+VC) областях відбувається виділення карбідної фази по границях зерен внаслідок зниження розчинності V в аустеніті.

Така структура також характерна для покриттів, отриманих у процесі лазерного нанесення феросплавних сумішей із високим вмістом V [6].

Аналіз дифрактограми покриття (рис. 5) показує, що основними є дві фази із ГЦК ґраткою (просторова група Fm – 3m (225)), а саме VC<sub>x</sub> та  $\gamma$ -Fe (аустеніту). Параметр ґратки VC (4,257 +), збільшений на 0,087 + порівняно із карбідом ванадію формульного складу VC<sub>0,88</sub> [7]. Таке збільшення параметрів ґратки викликано насамперед розчиненням Mn у VC. Параметр ґратки аустеніту (3.567) є близьким до параметру ґратки марганцевого аустеніту сталі Гадфільда. Крім цього, у структурі присутні незначні сліди фериту та цементиту, які, імовірно, викликані впливом матеріалу основи.

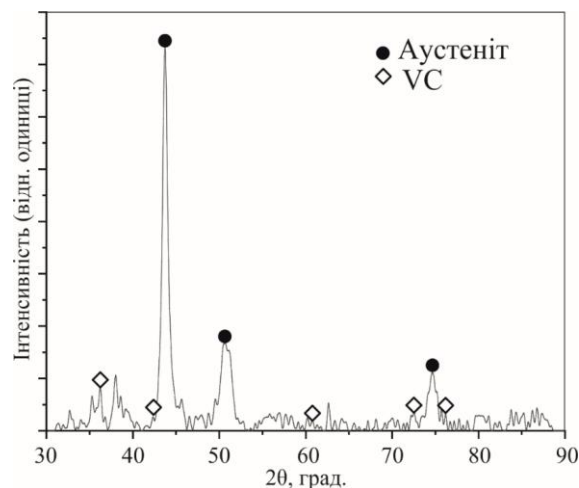


Рис. 5. Дифрактограма електродугового покриття системи «високомарганцева кремниста сталь – VC» (вміст VC у початковій шихті  $\sim 15$  % об.)

Результати визначення твердості покриттів після нанесення та після пластичної деформації (рис. 6) показують, що в процесі додавання VC у кількості від 5 до 15 об. % твердість недеформованих покриттів зростає. Особливо інтенсивним є зростання твердості

на початковій стадії (до 5 об. %), що, імовірно, зумовлено впливом твердорозчинного зміцнення V в аустеніті. Підвищення вмісту VC понад 15 % об. призводить до зменшення її значень та збільшення їхнього розкиду через значне погіршення технологічних властивостей процесу наплавлення, яке зумовлене утворенням значної кількості пор та розбрикуванням наплавленого металу.

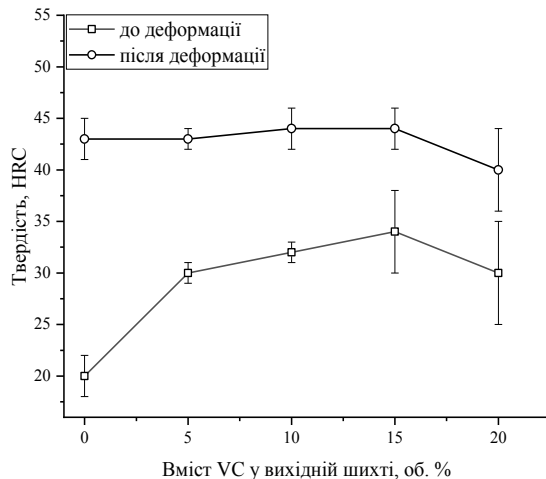


Рис. 6. Залежність твердості покриттів системи «високомарганцева кремніста сталь – VC» від вмісту карбідної фази

### Висновки

За результатами проведених теоретичних та експериментальних досліджень встановлено, що псевдобінарна система «високомарганцева сталь – VC» належить до евтектичного типу із вмістом VC в евтектиці ~ 2 об. % та максимальною розчинністю VC в аустеніті ~ 0,2 об. %. На діаграмі існує достатньо широка двофазова область Аустеніт + VC, яка за умов швидкого охолодження, властивого для електродугового наплавлення, зберігається в структурі. За результатами рентгенофазового та електронномікроскопічного аналізу було встановлено, що покриття складаються з двох основних фаз: карбіду ванадію із формульним складом VC<sub>0.88</sub> та марганцевого аустеніту, легovanого кремнієм. Вимірювання твердості покриттів із різним вмістом VC у деформованому та недеформованому стані показують, що оптимальна концентрація VC у вихідній шихті становить ≤ 15 об. %. У разі підвищення вмісту VC у вказаних межах наявність карбідної фази практично не впливає на здатність покриттів до деформаційного зміцнення, водночас твердість у недеформованому стані зрос-

тає пропорційно до вмісту VC. Зносостійкість отриманих покриттів за умов тертя по незакріпленому абразиву є вищою порівняно із серійними електродами на основі високомарганцевої сталі (Lastec 22) в 1,8–2 рази. Таке поєднання властивостей дозволяє рекомендувати розроблені покриття для умов роботи, де ударні або циклічні стискальні навантаження супроводжуються стиранням робочих поверхонь, наприклад, для зміцнення поверхонь деталей для перероблення деревної біомаси (пуансони брикетувальних пресів для виготовлення паливних брикетів із деревної або іншої біомаси, ножі та контр-ножі рубильних машин для тирсоплити).

### Література

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

### References

1. Qi, X., Jia, Z., Yang, Q., & Yang, Y. Effects of vanadium additive on structure property and tribological performance of high chromium cast iron hardfacing metal. *Surface and Coatings Technology*, 2011, no. 205(23-24), pp. 5510-5514.

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

**Присяжнюк Павло Миколайович**, к.т.н., доцент кафедри зварювання, тел. (0342) 50-66-12, e-mail: pavlo1752010@nung.edu.ua.

**Сем'яник Ірина Михайлівна**, аспірант кафедри зварювання, тел. (0342) 50-66-12, e-mail: ztk@nung.edu.ua,

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, 15, вул. Карпатська, м. Івано-Франківськ, 76019, Україна.

#### **Formation of the structure and properties of the Fe-Mn-Si-C-based surfacing materials alloyed with VC**

**Abstract.** In the present study the coatings of the Fe-Mn-Si-V-C system, deposited using surfacing by flux-cored arc welding (FCAW) were investigated. Thermodynamic study of the Fe-Mn-Si-V-C alloying system were carried out using CALPHAD approach. Microstructure investigations were performed using optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction analysis (XRD). Hardness measurements of the surfaced layers were performed in deformed and undeformed state using Rockwell technique as well as microhardness measurements. Dry sand/ rubber wheel abrasion tests

were used to compare the proposed coatings with the serial ones. The results show that the structure of Fe-Mn-Si-V-C-based surfacing alloy consists of two major phases, namely austenite which forms large dendritic grains and VC<sub>0.88</sub> carbide inclusions, allocated along austenite grain boundaries as well as in the grains central regions. Hardness values in deformed and undeformed state for different VC content are in the range of 30–35 HRC and 42–45 HRC, respectively. The abrasion resistance of the proposed surfacing is almost two times higher than serial high-manganese steel-based surfacing alloy (Lastec 22).

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

**Prisyazhnyuk Pavlo**, associate professor, PhD in Engineering, Welding Department, tel. + 38 034-250-66-12, pavlo1752010@nung.edu.ua,

**Semyanyk Iryna**, PhD student, Welding Department, tel. +38 034-250-66-12, ztk@nung.edu.ua, Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15, Karpatska str., Ivano-Frankivsk, 760197, Ukraine.

#### **Формирование структуры и свойств наплавочных материалов на основе системы Fe-Mn-Si-C, легированных VC**

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

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

**Присяжнюк Павел Николаевич**, к.т.н., доцент кафедры сварки, тел. (0342) 50-66-12, e-mail: pavlo1752010@nung.edu.ua.

**Семьяник Ирина Михайловна**, аспирант кафедры сварки, тел. (0342) 50-66-12, e-mail: ztk@nung.edu.ua,

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, 15, вул. Карпатська, г. Івано-Франківськ, 76019, Україна.