T. 62, № 10

ФИЗИКА

УДК 621.791.92

DOI: 10.17223/00213411/62/10/106

Н.Н. МАЛУШИН¹, Д.А. РОМАНОВ¹, А.П. КОВАЛЕВ², В.Л. ОСЕТКОВСКИЙ², Л.П. БАЩЕНКО¹

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕПЛОСТОЙКОГО СПЛАВА ВЫСОКОЙ ТВЕРДОСТИ, СФОРМИРОВАННОГО ПЛАЗМЕННОЙ НАПЛАВКОЙ В СРЕДЕ АЗОТА И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ОТПУСКОМ

Исследовано структурно-фазовое состояние стали 30ХГСА, наплавленной теплостойким материалом высокой твердости типа стали P18, легированной алюминием и азотом, методом рентгеновской дифрактометрии в состоянии после плазменной наплавки в среде азота и высокотемпературного отпуска. Установлено, что в наплавленном слое основными фазами являются твердый раствор α -Fe и карбонитриды на основе железа, вольфрама, хрома, молибдена, алюминия (Fe₆W₆NC и AIN). Высокотемпературная обработка (отпуск) наплавки приводит к росту параметра кристаллической решетки (с 2.866 до 2.890 Å) и размеров блоков когерентного рассеяния (с 25 до 100 нм), уменьшению внутренних упругих напряжений (с 1000 до 600 МПа).

Ключевые слова: плазменная наплавка, метод рентгеновской дифрактометрии, термический цикл плазменной наплавки, структура, фазовый состав.

Введение

Материал рабочих валков холодной прокатки и технология их изготовления должны обеспечить высокую твердость активного слоя, достаточную его глубину и высокое качество поверхности после обработки. Комплекс предъявляемых к валкам холодной прокатки высоких требований относится, преимущественно, к активному слою валков, а свойства сердцевины валка не оказывают решающего влияния на его эксплуатационные характеристики. Поэтому оптимальным является наплавленный валок, у которого только активный слой выполнен из теплостойких быстрорежущих сталей, а сердцевина валка – из высокопрочной конструкционной стали. Анализ применяемых способов упрочнения (электрошлакового переплава, высокотемпературной термомеханической поверхностной обработки и др.) показывает, что наплавка является наиболее эффективным и высокопроизводительным способом изготовления. Наиболее полно требованиям, предъявляемыми к наплавленному материалу для упрочнения работающих в условиях абразивного износа деталей, соответствуют теплостойкие стали высокой твердости (типа P18, P6M5 и др.) [1]. Однако они обладают наряду с высокими служебными свойствами неудовлетворительной свариваемостью из-за повышенной чувствительности к образованию трещин. Поэтому обычная традиционная технология наплавки [2, 3] предусматривает обязательное применение высокотемпературного предварительного и сопутствующего подогрева (T_{под} = 400-700 °C) и замедленного охлаждения. При этом происходит образование пластичных продуктов распада аустенита, обладающих низкими твердостью и износостойкостью. В свою очередь, это вызывает необходимость проведения сложной термической обработки (отжига, закалки и отпуска). В процессе термической обработки биметаллического изделия сложно достичь его максимальных показателей твердости и износостойкости, необходимых для активного слоя рабочих валков холодной прокатки [2, 4, 5].

В разработанных способах наплавки теплостойких сталей высокой твердости [3] для предотвращения образования холодных трещин предложено использовать эффект кинетической пластичности (сверхпластичности) и низкотемпературный предварительный и сопутствующий подогрев (230–280 °C). Для получения наплавки с низкой склонностью к образованию трещин в процессе наплавки регулируется уровень временных напряжений путем их частичной релаксации за счет проявления эффекта кинетической пластичности в момент протекания мартенситного или бейнитного превращений. Особенностью предлагаемого термического цикла наплавки является его трехстадийность. Первая стадия обеспечивает ограниченное время нагрева и повышенную скорость охлаждения в области высоких температур, предотвращает рост зерна и распад аустенита с образованием равновесных низкопрочных структур. Она может быть реализована путем применения высококонцентрированных источников нагрева (например, плазменной дуги) и сопутствующего охлаждения. Вторая стадия термического цикла обеспечивает нахождение наплавленного материала в аустенитном состоянии. Это достигается применением подогрева $T_{\text{под}} = M_{\text{H}} + (50-100)$ °C. Для получения наплавки металла с низкой склонностью к образованию трещин регулируется уровень временных напряжений в процессе наплавки на третьей стадии термического цикла путем временного снижения температуры подогрева $T_{\text{под}}$ ниже температуры начала мартенситного превращения M_{H} . При этом временные напряжения снижаются за счет частичной релаксации в момент протекания мартенситного или бейнитного превращений. Такой термический цикл позволяет получить наплавленный металл в закаленном состоянии с низким уровнем остаточных напряжений и обеспечивает его высокую твердость HRC 62–64 после 3–4-кратного высокотемпературного отпуска при 560–580 °C [3].

В настоящее время отсутствуют данные о структурно-фазовом состоянии теплостойкого сплава, сформированного плазменной наплавкой в защитно-легирующей среде азота и термообработкой в виде высокотемпературного отпуска. Отсутствует ясная физическая картина наблюдаемой повышенной твердости и износостойкости наплавленного сплава.

Целью настоящей работы является определение структурно-фазового состояния теплостойкого сплава высокой твердости, сформированного многослойной плазменной наплавкой в среде азота и термообработкой в виде высокотемпературного отпуска.

Материал и методика исследования

Исследовалось структурно-фазовое состояние наплавленных теплостойких сталей высокой твердости типа P18, дополнительно легированной алюминием и азотом, следующего химического состава: 0.86 ат. % C; 4.84 ат. % Cr; 17.0 ат. % W; 5.40 ат. % Mo; 0.50 ат. % V; 0.65 ат. % Al; 0.06 ат. % N; остальное – железо. В качестве основы использована сталь 30ХГСА, обладающая высокими механическими свойствами (содержащая 0.3 ат. % C; 0.9–1.1 ат. % Cr; 0.8–1.1 ат. % Mn и 0.9–1.2 ат. % Si).

Плазменную наплавку осуществляли на установке для плазменной наплавки тел вращения [3] по термическому циклу с низкотемпературным подогревом (рис. 1). Валки наплавляли плазменной дугой с подачей в сварочную ванну нетоковедущей присадочной порошковой проволоки ПП-Р18Ю. В качестве плазмообразующего газа использовали аргон, защитного – азот. Заготовку с припусками под наплавку 5–10 мм на сторону устанавливали в центрах наплавочной установки, производили предварительный подогрев до 230 °С, далее включали охлаждение шеек валка с расходом холодной воды до 2 л/мин. После этого проводили пяти- или шестислойную наплавку со следующим режимом: $I_{cb} = 150-160$ А, $U_{a} = 50-55$ В, скорость $v_{H} = 18$ м/ч, скорость подачи проволоки $v_{n,np} = 60$ м/ч, смещение с зенита 10–12 мм, длина дуги $l_{a} = 20$ мм, расход азота $Q_{защ} = 20-22$ л/мин, расход аргона $Q_{плазм} = 6-8$ л/мин, диаметр проволоки 3.7 мм. После окончания наплавки заготовку охлаждали на воздухе. Режим наплавки обеспечивал скорость охлаждение 15–20 °C/с в интервале температур перлитного превращения 750–860 °C и замедленное охлаждение со скоростью 0.10–0.08 °C/с при температурах бейнитного превращения 400–200 °C. Дефектов наплавки при визуальном осмотре и ультразвуковом контроле деталей не обнаружено. Качество наплавленной поверхности оказалось удовлетворительное.

Из верхних слоев наплавленного сплава вырезали образцы электроискровой резкой, половину из которых подвергали термической обработке. Режимы обработки выбирали по рекомендациям для близких по составу кованых сталей Р18 (температура нагрева 580 °C, время выдержки 1 ч, количество отпусков 4) [1, 3].

Исследование полученных образцов проводили в двух состояниях: непосредственно после наплавки (образец 1); наплавка плюс высокотемпературный отпуск (образец 2). Для исследований образцы разрезали на электроискровой резкой в керосине на несколько частей, затем механически выравнивали на мелкой наждачной бумаге и алмазной пасте, а после этого электролитическим способом стравливали деформированный слой и выравнивали поверхность. Для электрополировки использовали электролит следующего состава: 80 мл H₃PO₄ + 6 г Cr₂O₃ + 14 мл H₂O, которую проводили при напряжении на электродах 10–70 В. Травление поверхности образцов осуществляли в 2 %-м растворе азотной кислоты.



Рис. 1. Термический цикл при плазменной наплавке первого слоя

Структурно-фазовые состояния наплавленного сплава изучались методом рентгентгеновской дифрактометрии по зонам: 1) сплавления основного металла с наплавленным со стороны основного металла; 2) сплавления основного металла с наплавленным со стороны наплавки; 3) центральная часть наплавки; 4) поверхность.

Структурно-фазовое состояние исследовали методом рентгеноструктурного анализа (PCA) на приборе ДРОН-3. Съемку дифрактограмм наплавленных образцов проводили при непрерывном 20-сканировании с фокусировкой по Брэггу – Брентано в излучении медного анода (длина волны излучения Cu K_{α} = 1.54051 Å). Идентификация кристаллических фаз проводилась с использованием базы данных JCPDS PDF-2 структурного банка данных ICDD. Методом PCA был определен фазовый состав сплавов, параметры кристаллической решетки, микродеформация кристаллической решетки, размер блоков когерентного рассеяния. Для расшифровки рентгенограмм использовани банк данных JCPDS и PDF.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что все наплавленные образцы в исходном состоянии имеют в своем составе твердый раствор α -железа и соединений на основе железа, вольфрама и молибдена, по всей видимости, переменного состава Fe₄W₂N, FeWN₂ Fe₄W₂C. Все эти соединения имеют кубическую структуру *Fd-3m* с большим параметром кристаллической решетки (≈ 11 Å) [6]. Соединения на основе углерода и азота, как правило, изоморфны, различить их достаточно трудно. Скорее всего, оба эти соединения присутствуют, судя по химическому составу исходных сталей. Как правило, это метастабильные фазы [7]. Оба эти элемента образуют твердые растворы внедрения. Присутствуют также твердые растворы на основе алюминия, аналогичные [8], и фаза AlN.

На рис. 2 приведены участки рентгенограмм для образца после наплавки. Видно, что дифрактограммы имеют достаточно сложный характер, что свидетельствует о неравновесном состоянии материала [9]. Как видно из рентгенограмм, материал во всех четырех состояниях имеет один и тот же фазовый состав, т.е. присутствуют одни и те же фазы. Соотношение фаз в наплавке различное, что объясняется уменьшением доли присутствия основного металла в наплавленном материале. Нанесение пяти слоев при многослойной плазменной наплавке достаточно для обеспечения заданного химического состава в поверхностном рабочем слое.

В случае наплавленных образцов с последующим высокотемпературным отпуском (рис. 3) наблюдается существенное уменьшение количества линий на рентгенограмме по сравнению со случаем без отпуска. Линии на рентгенограмме стали более сглаженными, без резких скачков и пиков. Это свидетельствует об уменьшении количества метастабильных неравновесных фаз. Основными фазами являются твердый раствор α -железа и сложный карбид на основе сплавов состава Ме₆С (в состав карбида входят хром, алюминий, вольфрам, молибден), имеющий формулу (Fe, Cr, Al, W, Mo)₆C. Это соединение имеет кубическую структуру *Fd*-3*m* с параметром решетки 10.96 Å.



Рис. 2. Участок дифрактограммы образцов стали 30ХГСА с наплавкой типа стали P18, дополнительно легированной алюминием и азотом: кр. *1* – зона сплавления основного металла с наплавленным со стороны основного металла; кр. *2* – зона сплавления основного металла с наплавленным со стороны наплавки; кр. *3* – центральная часть наплавки; кр. *4* – поверхность



Рис. 3. Участок дифрактограммы образцов стали 30ХГСА с наплавкой типа стали P18, дополнительно легированной алюминием и азотом, после высокотемпературного отпуска: кр. *1* – зона сплавления основного металла с наплавленным со стороны основного металла; кр. *2* – зона сплавления основного металла с наплавленным со стороны наплавки; кр. *3* – центральная часть наплавки; кр. *4* – поверхность

В таблице приведены структурно-фазовые характеристики образцов стали 30ХГСА с наплавкой типа стали P18, дополнительно легированной алюминием и азотом, в состоянии после наплавки и после наплавки с высокотемпературным отпуском. Ошибка измерений параметра кристаллической решетки основной фазы составила ±0.001 Å. Для основной фазы в поверхностном слое образца значения параметра решетки одинаковы для наплавки без отпуска и для наплавки с

высокотемпературным отпуском. Это означает, что на поверхности наплавки сохраняется дополнительное количество легирующих элементов, которые увеличивают параметр решетки α-железа почти до 2.89 Å. Отметим, что на поверхности электровзрывных покрытий также получены аналогичные результаты [10]. Для остальных состояний в исходном наплавленном материале параметр решетки примерно одинаков и близок к известному значению для α-железа 2.866 Å.

C								
Сталь,	Coorreguuso	Фазовый состав				a, Å,	<i>D</i> , нм,	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$,
режим	Состояние					α-железа	α-железа	α-железа
обработки			-					
	Присутствующие	α-Fe	Fe ₆ W ₆ N	AlN	Fe ₄ W ₂ N			
	фазы				FeWN ₂			
30ХГСА,	Поверхность	α-Fe	-	AlN	Fe ₄ W ₂ N	2.885	25	3.3
наплавка	_				FeWN ₂			
сталью Р18	Центральная часть	α-Fe	-	AlN	Fe ₄ W ₂ N	2.869	50	4.8
	наплавки				FeWN ₂			
	Зона сплавления	α-Fe	-	AlN	Fe ₄ W ₂ N	2.868	50	4.7
	основного металла				FeWN ₂			
	с наплавленным				2			
	со стороны наплавки							
	Зона сплавления			-		2.869	50	5.0
	основного металла							
	с наплавленным							
	со стороны металла							
30XГCA,	Поверхность	α-Fe	Fe ₆ W ₆ NC	AlN	-	2.887	100	1.7
наплавка	Центральная часть	α-Fe	Fe ₆ W ₆ NC	AlN	-	2.880	100	3.0
сталью Р18,	наплавки		0 0					
высоко-	Зона сплавления	α-Fe	Fe ₆ W ₆ NC	AlN	-	2.887	100	3.5
темпера-	основного металла							
турный	с наплавленным							
отпуск	со стороны наплавки							
	Зона сплавления	α-Fe	-	-	-	2.869	100	0
	основного металла							
	с наплавленным							
	со стороны металла							

Структурно-фазовые характеристики образцов стали 30ХГСА с наплавкой типа стали P18, дополнительно легированной алюминием и азотом, в состоянии как после наплавки, так и после наплавки и высокотемпературного отпуска

В случае наплавки с последующим отпуском наблюдается завышенное значение параметра кристаллической решетки по сравнению с известным значением для α-железа во всех четырех состояниях. Это свидетельствует о перераспределении легирующих элементов по объему материала и его насыщении элементами внедрения (углеродом и азотом) в процессе высокотемпературного отпуска. Исключение составляет зона *l* (сплавления основного металла с наплавленным со стороны основного металла), так как рентгеновский луч, как можно полагать, захватил только сталь 30ХГСА в исходном состоянии.

Значение ОКР изменяется в пределах 25–100 нм, а $\Delta d/d$ – в пределах 3–5, что соответствует внутренним упругим напряжениям $\tau = \Delta d/d \times E$ (E – модуль Юнга), в среднем равным 600–1000 МПа. Это означает наличие достаточно высоких внутренних упругих напряжений в наплавленном материале, что связано с особенностями термического цикла многослойной плазменной наплавки. В образцах с последующим высокотемпературным отпуском напряжения меньше примерно в 2 раза (600 МПа): напряжения снимаются при высокотемпературной обработке. Расстояния между дефектами невелики и составляют ~ 25–50 нм в исходном и ~ 100 нм в термообработанном материале. Высокотемпературный отпуск приводит к существенному уменьшению дефектов.

Таким образом, проведенные исследования позволяют объяснить наблюдаемые повышенные твердость и микротвердость наплавленного в среде азота теплостойкого сплава [11] за счет образования карбонитридов на основе железа, вольфрама, хрома, молибдена, алюминия (Fe₆W₆NC и AIN).

Заключение

Исследования структурно-фазового состояния теплостойкого сплава высокой твердости, сформированного многослойной плазменной наплавкой в среде азота и термообработкой в виде высокотемпературного отпуска, позволили выявить ряд важных закономерностей. Установлено, что в наплавленном материале (стали 30ХГСА с дополнительно легированной алюминием и азотом наплавкой типа стали Р18 в состоянии после многослойной плазменной наплавки) основными фазами являются твердый раствор α-железа и карбонитриды на основе железа, вольфрама, хрома, молибдена, алюминия (Fe₆W₆NC и AlN). Высокотемпературный отпуск наплавленного материала приводит к росту параметра решетки и размеров блоков когерентного рассеяния, уменьшению внутренних упругих напряжений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Геллер Ю.А. Инструментальные стали. М.: Металлургия, 1975. 584 с.
- 2. Технология электрической сварки металлов и сплавов плавлением / под ред. Б.Е. Патона. - М.: Машиностроение, 1974. – 768 с.
- Перегудов О.А., Морозов К.В., Громов В.Е. и др. // Физика прочности и пластичности ма-3. териалов. - Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2015.
- 4. Современные тенденции модифицирования структуры и свойств материалов / под общ. ред. Н.Н. Коваля и В.Е. Громова. – Томск: Изд-во НТЛ, 2015. – 380 с.
- Малушин Н.Н., Валуев Д.В Обеспечение качества деталей металлургического оборудования на всех 5. этапах их жизненного цикла путем применения плазменной наплавки теплостойкими сталями. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 358 с.
- Медведева Н.И., Карькина Л.Е., Ивановский А.Л. // Физика металлов и металловедение. 6. 2006. - T. 101. - № 5. - C. 479-484.
- 7.
- Баринов В.А., Суриков В.Т. // ФММ. 2008. Т. 105. № 3. С. 262–270. Тулеушев А.Ж., Тулеушев Ю.Ж., Володин В.Н. // ФММ. 2004. Т. 97. № 4. С. 49–57. 8
- Перевезенцев В.Н., Пупынин А.С. // Вестник Удмуртского университета. Сер. Физика и химия. 9 2008. – № 1. – C. 200–212.
- 10. Romanov D.A., Moskovskii S.V., Sosnin K.V., et al. // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. -P. 055042.
- 11. Малушин Н.Н., Гизатулин Р.А., Ковалев А.П. и др. // Заготовительные производства в машиностроении. - 2017. - № 12. - С. 30-40.

Поступила в редакцию 11.06.19.

¹Сибирский государственный индустриальный университет,

- г. Новокузнецк, Россия
- ² АО «ЕВРАЗ Западно-Сибирский металлургический комбинат»,
- г. Новокузнецк, Россия

Малушин Николай Николаевич, к.т.н., доцент, e-mail: nmalushin@mail.ru;

Романов Денис Анатольевич, д.т.н., доцент каф. естественнонаучных дисциплин им. В.М. Финкеля, е-mail: romanov da@physics.sibsiu.ru;

Ковалев Андрей Петрович, инженер, начальник УОФ EBPA3 3CMK, e-mail: nmalushin@mail.ru;

Осетковский Василий Леонидович, инженер, директор МБУ ЕЦОПП г. Новокузнецка ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК», e-mail: nmalushin@mail.ru;

Бащенко Людмила Петровна, к.т.н., ст. преподаватель каф. теплоэнергетики и экологии, e-mail: luda.baschenko@ gmail.com.