

¹Волгоградский государственный
технический университет,
г. Волгоград

²Омский государственный
технический университет,
г. Омск

³ООО «Газпром газнадзор»,
г. Волгоград

ВЛИЯНИЕ АЗОТА И ЧАСТИЦ КАРБОНИТРИДА ТИТАНА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛА СИСТЕМЫ Fe-C-Cr-Ni-Mo, НАПЛАВЛЕННОГО ПОРОШКОВОЙ ПРОВОЛОКОЙ

Исследовано влияние азота и частиц карбонитрида титана на структуру и эксплуатационные свойства высокохромистой стали, наплавленной с использованием порошковой проволоки. Показано, что качественное формирование наплавленного металла и отсутствие в нем пор достигаются при концентрации азота в наполнителе проволоки не более 0,32 масс. %. Выявлено, что при введении в наполнитель проволоки частиц карбонитрида титана в количестве 0,2–0,6 масс. % реализуется эффект модифицирования наплавленного металла системы Fe-C-Cr-Ni-Mo-N и повышаются его эксплуатационные свойства. Разработанная на основе исследований порошковая проволока рекомендуется для наплавки нефтегазового оборудования.

Ключевые слова: наплавленный металл, порошковая проволока, наночастицы карбонитрида титана, модифицирование металла, аустенитно-мартенситная структура, термостойкость металла, износостойкость металла.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16-08-01276, 16-38-00764, 16-48-550523), а также гранта Президента РФ (№ МК-4713.2016.8).

Введение. Нефтегазовое и химическое машиностроение является одной из самых металлоемких отраслей промышленности Российской Федерации. Массив используемых сталей для изготовления технологического оборудования и агрегатов определяется разнообразными условиями работы сосудов, аппаратов, а также деталей запорных, заливных, транспортных устройств и другой техники. Сопутствующие механические удары и воздействия абразивных частиц, содержащихся в сырой нефти и природном газе, обуславливают макро- и микропластическую деформацию, срез поверхностных слоев металла. Это ускоряет износ оборудования, валов насосов, шиберов, задвижек и других деталей. Их ремонт наплавкой с использованием поро-

гостоящих высоколегированных сплавов на основе железа и никеля приводит к большим материальным затратам.

Повышенной износостойкостью обладают экономнолегированные хромистые стали, содержащие азот [1–5]. Структура матрицы таких наплавочных сплавов соответствует структуре сталей переходного класса, в которой остаточный аустенит метастабилен. Деформация наплавленного металла активирует процесс его превращения в мартенсит деформации. Выделяющийся мартенсит с высокой плотностью дислокаций низкоуглеродистый, а поэтому достаточно пластичный и в то же время износостойкий. Получить необходимый химический состав такого типа наплавленного металла уже

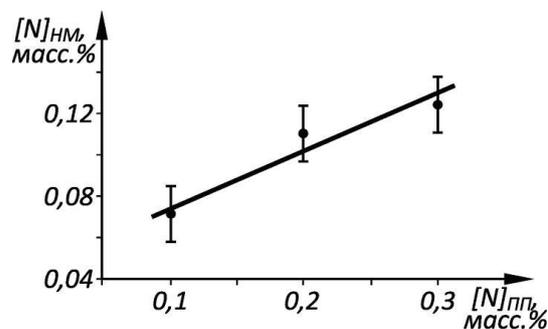
в первом проходе, что способствует повышению экономической эффективности ремонта, проблематично. Это связано как с особенностями легирования металла азотом из газовой и шлаковой фаз при электродуговой наплавке, так и с формированием относительно крупного размера первичных зерен, обуславливающих недостаточную его стойкость к образованию горячих трещин и трещин термической усталости [6, 7]. Повысить технологические и эксплуатационные свойства наплавленного металла можно с использованием порошковых проволок, наполнитель которых содержит азотированные материалы и активный модификатор в виде ультрадисперсных тугоплавких компонентов [8–10].

Цель работы — выявить влияние концентрации азота и ультрадисперсного карбонитрида TiCN на структуру и свойства наплавленного в аргоне металла типа 10X15H4AM3.

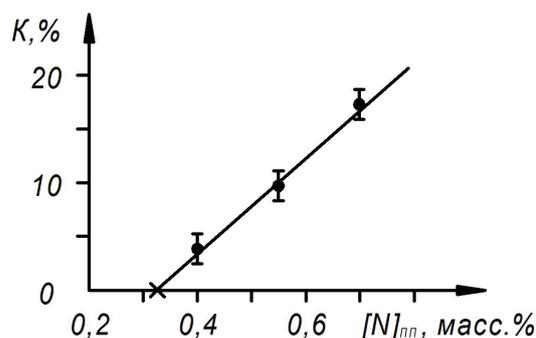
Объекты и методы исследований. Для легирования наплавленного металла азотом и хромом в наполнители экспериментальных порошковых проволок (ПП) вводили порошок нитрида хрома [11], а в качестве модификатора использовали композиционные микрогранулы на основе никеля, в которых содержались наночастицы (размер до 100 нм) карбонитрида титана (30 масс. %) [12]. Аргондуговую наплавку экспериментальных образцов из стали 10XH4ФА производили колеблющимся электродом в один проход с получением валиков металла высотой 4,0 мм и шириной 40 мм. Диапазон варьирования химическим составом наплавленного металла: углерод — 0,1...0,15; хром — 12,5...17; никель — 3,5...6; молибден — 1,5...3,5; азот — 0,1...0,2.

Структуру, химический состав и микроморфологию наплавленного металла изучали с помощью оптического (Carl Zeiss Axiovert 40 MAT) и электронно-ионного (FEI Versa 3D) микроскопов. Микрорентгеноспектральный анализ проводили с использованием энергодисперсионного кремний-литиевого спектрометра Apollo X. Профили поперечных сечений участков структуры наплавленного металла изготавливали методом травления с использованием сфокусированного пучка на основе ионов Ga^+ с энергией 30 кВ. Перед травлением на исследуемый участок поверхности наносили тонкий слой платины, что предотвращало повреждение поверхности поперечного сечения ионным пучком.

Сопротивление наплавленного металла термическому воздействию оценивали на основе склерометрических испытаний образцов в интервале температур 750–950 °С путем анализа (с использованием сканирующего зондового микроскопа Solver Pro) геометрических параметров профилей поперечных сечений треков и вычисления объемов металла, деформированного индентором Роквелла. Наплавленный металл испытывали на стойкость к образованию трещин термической усталости путем нагрева образцов до 950 °С и последующего охлаждения водой до 50 °С. Критерием термостойкости наплавленного металла являлось число циклов нагрев — охлаждение до появления трещин, видимых при 4-кратном оптическом увеличении. Для моделирования термического и силового воздействий на металл использовали методику поверхностной электромеханической обработки, обеспечивающую высокие температуры нагрева металла (до температур плавления) и формирование напряжений до 500 МПа. Обкатка цилиндрической



а)



б)

Рис. 1. Влияние концентрации азота в наполнителе проволоки на концентрацию азота $[N]_{НМ}$ (а) и количество пор К в наплавленном металле (б)

поверхности металла осуществлялась роликами из твердого сплава с подачей через них тока от сварочной шовной машины [13].

Результаты и обсуждение. Показано, что с увеличением количества азота в наполнителе порошковых проволок в диапазоне 0,1–0,3 масс. % повышается и его концентрация в наплавленном металле, достигая предела растворимости в сплаве, превышение которого вызывает образование газовых пор (рис. 1).

Для установления пределов растворимости азота в наплавленном металле его концентрацию в наполнителе проволок варьировали в диапазоне 0,4–0,7 масс. % с последующей радиографией полученного покрытия. Графический анализ изображений пористости металла проводился с целью выявления показателя К (в %) — отношение суммы площадей всех пор к исследованной площади (рис. 1б).

Установлено, что величина порогового содержания азота в наполнителе ПП равна 0,32 масс. %, превышение которого недопустимо. Концентрация азота в наплавленном металле при этом составляет 0,125 масс. %, что способствует формированию в нем аустенитно-мартенситной структуры с объемным содержанием остаточного метастабильного аустенита 40–50 % (рис. 2а). В структуре металла рейки мартенсита сгруппированы и расположены равномерно внутри первичных зерен аустенита, что обусловлено особенностями протекания физических процессов образования мартенсита.

Включения, расположенные в центре зерен металла (рис. 2а, поз. 2), а также фазы в межзерен-

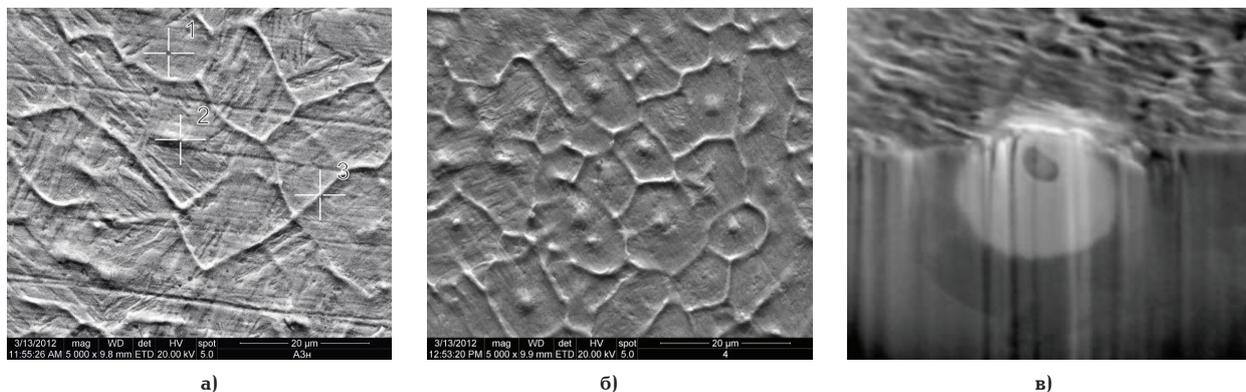


Рис. 2. Структура наплавленного металла 10X15H4AM3 (а), 10X15H4AM3 + 0,4 масс. % TiCN (б) и сечение интерметаллидного включения в центре зерна (в)

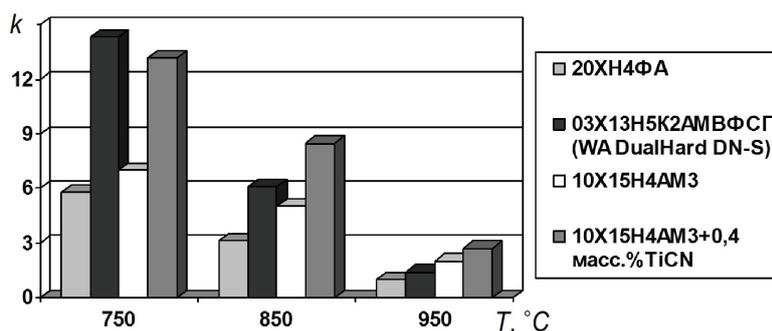


Рис. 3. Зависимость показателя сопротивления наплавленного металла пластической деформации k от температуры испытаний T

ном пространстве (рис. 2а, поз. 3), содержат повышенное количество хрома и молибдена. В твердом растворе легирующие элементы распределены однородно, однако в центральных объемах зерен (1–2 мкм) обнаружена ликвация молибдена, марганца, хрома. Эти микрообъемы окружены переходной диффузионной зоной (рис. 2б, в), в которой повышена концентрация хрома и молибдена.

Исследованиями структуры металла, полученного при наплавке проволоками, в наполнитель которых вводили ультрадисперсный порошок карбонитрида титана (TiCN) установлено, что при его концентрации в проволоке до 0,4 масс. % достигается уменьшение среднего размера первичного зерна аустенита в 2–2,5 раза (рис. 2а, б). Увеличение количества модификатора в проволоке свыше 0,4 масс. % не приводит к дальнейшему измельчению зерен.

Вероятно, частицы карбонитрида титана, которые обладают высокой термодинамической стабильностью, частично диссоциируя в высокотемпературной зоне, переходят в сварочную ванну, где воздействуют на процесс кристаллизации наплавленного металла [10, 14]. Показано (рис. 2б), что в процессе кристаллизации наплавленного металла наноразмерные частицы TiCN оказывают влияние на характер распределения микровыделений, которые расположены в центральных областях зерен твердого раствора. Их количество и однородность распределения в объеме матрицы наплавленного металла увеличиваются. Частицы TiCN играют роль эффективных инокуляторов, способствуя измельчению первичного зерна матрицы сплава [8, 12, 15–17].

Для определения стойкости наплавленного металла к высокотемпературному пластическому деформированию провели склерометрические испытания в диапазоне температур от 750 до 950 °C экспериментальных образцов в сравнении с образцами промышленных жаропрочных сплавов с аустенитно-мартенситными типами матриц.

Показано, что с возрастанием температуры испытаний безразмерный показатель высокотемпературной износостойкости сплавов (k) уменьшается неодинаково, что связано с различной их структурой и свойствами (рис. 3).

Установлено, что наплавленный электродуговым способом в среде аргона сплав, модифицированный наночастицами карбонитрида титана, обладает повышенным уровнем свойств в диапазоне температур 800...950 °C

Оценка результатов испытаний наплавленного металла на стойкость к образованию трещин от термической усталости показала, что сплавы с аустенитно-мартенситной структурой (рис. 4) обладают более высокой стойкостью к образованию трещин по сравнению со сплавами с мартенситной структурой.

Выявлено, что наиболее высокой термостойкостью обладает металл, наплавленный проволокой с концентрацией в наполнителе 0,4 масс. % наноразмерных частиц TiCN. Увеличение содержания частиц TiCN в проволоке до 0,6 масс. % обуславливает снижение показателя термической стойкости металла. Это объясняется тем, что появление сравнительно крупных (более 1 мкм) включений карбонитридов титана обуславливает понижение усталостной прочности металла вследствие повышения

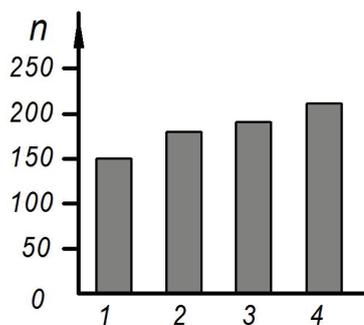


Рис. 4. Стойкость наплавленных сплавов к термической усталости: n — количество циклов; 1 — 20XН4ФА; 2 — 03X13H5K2AMBФСГ (WA DualHard DN-S); 3 — 10X15H4AM3; 4 — 10X15H4AM3 + 0,4 масс. % TiCN

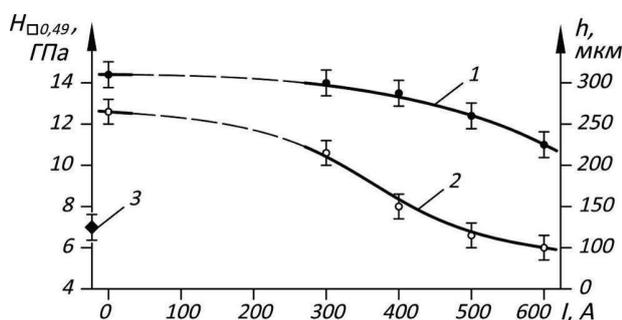


Рис. 5. Зависимость микротвердости упрочненного слоя $H_{0,49}$ (1) и его толщины h (2) от величины тока, проходящего через точку контакта: 3 — исходная твердость наплавленного металла



Рис. 6. Наплавленная плашка превентора

в нем напряженного состояния. Таким образом, размер и количество таких включений необходимо минимизировать, что обуславливает ограничение концентрации исходного нанопорошка TiCN в наполнителе ПП до 0,4–0,5 масс. %.

Склерометрические испытания наплавленного металла после электрохимической обработки показали, что такое воздействие может способствовать увеличению износостойкости тонкого поверхностного слоя металла (рис. 5).

Толщина слоя, упрочненного на режиме I (нагрузка 500 Н, токовая нагрузка на ролики 600 А), составляет 100–130 мкм, в то же время при обработке металла на режиме II (нагрузка 500 Н, подача тока отсутствует) толщина упрочненного слоя увеличивается до 250 мкм.

В результате склерометрических испытаний упрочненного при обкатке роликами металла установлено, что подвергнутый комбинированному термосиловому воздействию металл обладает повышенным сопротивлением деформации, что может быть обусловлено формированием в поверхностном слое металла мартенсита деформации при неполном γ - α превращении в сплаве.

Поскольку мартенситное превращение в сплавах с аустенитно-мартенситной структурой начинается в диапазоне от 40 до 80 °С, то при высоком уровне напряжений от внешних нагрузок этот процесс наиболее полно протекает при нормальной температуре.

Повышение температуры в зоне контакта ролика и обрабатываемым металлом способствует уменьшению микротвердости и глубины упрочненного слоя, что можно объяснить влиянием быстропротекающих процессов релаксации напряженного состояния в точке контакта металл-ролик. Таким образом, приложение токовой нагрузки (режим № I) помимо приложения давления (режим № II) к поверхности сплава приводит к уменьшению глубины упрочненного слоя металла.

С использованием разработанной в результате выполненного исследования порошковой проволоки наплавлены плашки превенторов (противовыбросных устройств) бурового оборудования для добычи нефти (рис. 6).

Наплавленные изделия показали повышение износостойкости в 1,5–2 раза.

Заключение. Показано, что качественное формирование наплавленного металла и отсутствие в нем пор достигаются при концентрации азота в наполнителе проволоки не более 0,32 масс. %, что обусловлено пределом его растворимости в высокотемпературном расплаве.

Выявлено, что при введении в наполнитель проволоки наночастиц карбонитрида титана в количестве 0,2–0,6 масс. % реализуется эффект модифицирования наплавленного металла системы Fe-C-Cr-Ni-Mo-N и повышаются его эксплуатационные свойства, что объясняется инокулирующим влиянием частиц.

Показано, что введение в наполнитель проволоки нанопорошка карбонитрида титана в количестве 0,4 масс. % обуславливает двукратное увеличение сопротивления наплавленного металла пластической деформации при высоких (до 950 °С) температурах по сравнению с немодифицированным металлом.

Библиографический список

- Horovitz M. B., Benduce Neto F., Garbogini A. Nitrogen Bearing Martensitic Stainless Steels: Microstructure and Properties // ISIJ International. 1996. Vol. 36, Issue 7. P. 738–745. DOI 10.2355/isijinternational.36.840.
- Simmons J. W. Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels // Materials Science and Engineering: A. 1996. Vol. 207, Issue 2. P. 159–169. DOI: 10.1016/0921-5093(95)09991-3.
- Di Schino A., Barteri M., Kenny J. M. Grain size dependence of mechanical, corrosion and tribological properties

of high nitrogen stainless steels // Journal of Materials Science. 2003. Vol. 38, Issue 5. P. 3257–3262.

4. Wada H., Pehlke R. D. Solubility of nitrogen in liquid Fe-Cr-Ni alloys containing manganese and molybdenum // Metallurgical Transaction B. 1977. Vol. 8, Issue 4. P. 675–682.

5. Кальянов В. Н. Наплавка азотистыми сплавами // Автоматическая сварка. 2002. № 10. С. 50–51.

6. Ma X. P., Wang L. J., Qin B. [et al.]. Effect of N on microstructure and mechanical properties of 16Cr5Ni1Mo martensitic stainless steel // Materials & Design. 2012. Vol. 34. P. 74–81. DOI: 10.1016/j.matdes.2011.07.064.

7. Lepilina Zh. A., Zubchenko A. S., Krivko M. A. [et al.]. Effect of oxygen and nitrogen on the structure and properties of weld metal in welding type 01 Kh14N5MF low-carbon hardening steels // Welding International. 1990. Vol. 4, Issue 9. P. 743–745. DOI: 10.1080/09507119809447811.

8. Еремин Е. Н., Филиппов Ю. О., Миннеханов Г. Н. [и др.]. Объемное модифицирование сплавов на основе никеля: моногр. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2014. 243 с. ISBN 978-5-8149-1807-9.

9. Соколов Г. Н., Лысак В. И., Трошков А. С. [и др.]. Модифицирование структуры наплавленного металла нанодисперсными карбидами вольфрама // Физика и химия обработки материалов. 2009. № 6. С. 41–47.

10. Еремин Е. Н. Применение наночастиц тугоплавких соединений для повышения качества сварных соединений из жаропрочных сплавов // Омский научный вестник. 2009. № 3 (83). С. 63–67.

11. Ramires A. J., Lippold J. C., Brandt S. D. The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels // Metallurgical and Materials Transactions: A. 2003. Vol. 34, Issue 8. P. 1575–1597.

12. Артемьев А. А., Соколов Г. Н., Лысак В. И. Влияние микрочастиц диборида титана и наночастиц карбонитрида титана на структуру и свойства наплавленного металла // Металловедение и термическая обработка материалов. 2011. № 12. С. 32–37.

13. Багмутов В. П., Паршев С. Н., Дудкина Н. Г. [и др.]. Электромеханическая обработка: моногр. Новосибирск: Наука, 2003. 318 с. ISBN 5-02-031735-7.

14. Eremin E. N. Modification of weld metal in electroslag welding of KhN77TYuR refractory alloy // The Paton Welding Journal. 2007. No. 9. P. 38–41.

15. Филиппов Ю. О., Еремин Е. Н., Лосев А. С. [и др.]. Структура и свойства высокохромистых сталей, модифицированных тугоплавкими частицами // Омский научный вестник. 2007. № 2 (56). С. 101–103.

16. Еремин Е. Н., Филиппов Ю. О., Миннеханов Г. Н. [и др.]. Исследование структурных изменений в модифицированном жаропрочном никелевом сплаве // Омский научный вестник. 2011. № 3 (103). С. 65–70.

17. Еремин Е. Н., Лосев А. С., Филиппов Ю. О. [и др.]. Влияние инокулирующего модифицирования на морфологию и топографию упрочняющих фаз в жаропрочном сплаве // Литейщик России. 2008. № 8. С. 39–43.

СОКОЛОВ Геннадий Николаевич, доктор технических наук, профессор (Россия), профессор кафедры «Оборудование и технология сварочного производства» Волгоградского государственного технического университета (ВолГГТУ).

SPIN-код: 1052-5256

Author ID (РИНЦ): 547300

Author ID (SCOPUS): 7006824575

АРТЕМЬЕВ Александр Алексеевич, кандидат технических наук, доцент кафедры «Оборудование и технология сварочного производства» ВолГГТУ.

SPIN-код: 1659-1476

Author ID (РИНЦ): 615410

Author ID (SCOPUS): 56708861600

ДУБЦОВ Юрий Николаевич, кандидат технических наук, доцент кафедры «Оборудование и технология сварочного производства» ВолГГТУ.

SPIN-код: 7194-7467

Author ID (РИНЦ): 615421

Author ID (SCOPUS): 57195562143

ЕРЕМИН Евгений Николаевич, доктор технических наук, профессор (Россия), заведующий кафедрой «Машиностроение и материаловедение», декан машиностроительного института Омского государственного технического университета (ОмГТУ).

SPIN-код: 2894-2461

Author ID (РИНЦ): 175269

Researcher ID (WoS): J-4245-2013

Author ID (SCOPUS): 6603904601

ЛИТВИНЕНКО-АРЬКОВ Вадим Борисович, кандидат технических наук, инженер ООО «Газпром газнадзор», г. Волгоград.

SPIN-код: 1730-5588

Author ID (РИНЦ): 615466

Author ID (SCOPUS): 57195566032

ЛОСЕВ Александр Сергеевич, старший преподаватель кафедры «Машиностроение и материаловедение» ОмГТУ.

SPIN-код: 9113-2343

Author ID (РИНЦ): 175492

Author ID (SCOPUS): 560174102200

Адрес для переписки: e-mail: weld_techn@mail.ru

Для цитирования

Соколов Г. Н., Артемьев А. А., Дубцов Ю. Н., Еремин Е. Н., Литвиненко-Арьков В. Б., Лосев А. С. Влияние азота и частиц карбонитрида титана на структуру и свойства металла системы Fe-C-Cr-Ni-Mo, наплавленного порошковой проволокой // Омский научный вестник. 2018. № 2 (158). С. 15–19. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-158-15-19.

Статья поступила в редакцию 14.02.2018 г.

© Г. Н. Соколов, А. А. Артемьев, Ю. Н. Дубцов, Е. Н. Еремин, В. Б. Литвиненко-Арьков, А. С. Лосев