

УДК 621.791.92.04

Е. Н. Еремин, д-р техн. наук; А. С. Лосев; А. Е. Маталасова; А. С. Малов; А. С. Гуржий

Омский государственный технический университет, Россия

ВЛИЯНИЕ БОРИДОВ НА СТРУКТУРУ И ЖАРСТОЙКОСТЬ МАРТЕНСИТНО-СТАРЕЮЩЕЙ СТАЛИ

Приведены результаты исследования атомно-силовой микроскопии и жаростойкости мартенситно-стареющей стали Fe–Ni–Mo–Cr–V–Si–Ti–Al с композиционной структурой, содержащей соединения бора. Показано влияние боридов на изменения топографии поверхности композиционного материала. Проанализирована роль боридов в повышении жаростойкости стали, предназначенной для изготовления металлообрабатывающего инструмента.

Ключевые слова: мартенситно-стареющая сталь, бориды, атомно-силовая микроскопия, топография, жаростойкость.

Мартенситно-стареющие стали находят широкое применение в качестве конструкционного материала для изготовления деталей, работающих при высоких и криогенных температурах. Несложная термическая обработка этих сталей, а также повышенная прочность в сочетании с высокой пластичностью явились предпосылкой для разработки материалов, предназначенных для износостойкой наплавки деталей, работающих в условиях циклического температурно-силового воздействия [1–4]. Мартенситно-стареющие стали после закалки или нормализации имеют сравнительно невысокую твердость, поэтому наплавленный металл в исходном состоянии хорошо обрабатывается режущим инструментом. После соответствующей термической обработки (старения) прочностные характеристики металла повышаются в вследствие образования в нем сегрегаций и (или) ультрадисперсных интерметаллидов. В тоже время, в большинстве случаев данные материалы легированы дефицитными дорогостоящими элементами (кобальтом, вольфрамом), общее содержание которых может достигать 20%, что обуславливает их высокую стоимость и ограничивает применение.

Новые перспективы для разработки износостойких наплавочных материалов, в которых удачно сочетаются прочность, пластичность и износостойкость, открывает переход к получению экономнолегированного наплавленного металла с композиционной структурой, состоящего из относительно мягкой матрицы (основы) и высокопрочных волокон, армирующих матрицу [5; 6].

Установлено, что введение в экономнолегированную мартенситно-стареющую сталь 0Н13М5Х4ФСТЮ тугоплавких соединений бора (B_4C , TiB_2 , CrB_2) способствует получению композиционной структуры, состоящей из железоникелевого мартенсита и карбоборидной эвтектики [7; 8]. Кроме того, наплавленный металл с такой композиционной структурой обладает высокой теплостойкостью, износостойкостью и термостойкостью по сравнению с мартенситно-стареющей сталью без боридов, однако определение жаростойкости данного материала не производили.

Выполненные ранее исследования композиционной структуры были проведены традиционными методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и оптической металлографии. К основным недостаткам ПЭМ относят трудоемкость приготовления фольг, быстрое окисление их поверхности, возможность локального разогрева фольги при приготовлении и, как следствие, существенное локальное изменение микроструктуры. Оптическая металлография, лишенная перечисленных выше недостатков, не может быть основным

методом для исследования структур вследствие ограничений на минимальный размер зерна, разрешимый оптикой (0,5–1 мкм). Указанных недостатков лишен метод атомно-силовой микроскопии (АСМ), обладающий высокой разрешающей способностью (вплоть до атомарного уровня), не требующий особых ограничений на размеры образцов, а также обеспечивающий относительно высокую скорость сканирования поверхности [9].

В связи с этим в работе исследовали влияния тугоплавких соединений бора (B_4C , TiB_2 , ZrB_2) на структуру методом АСМ и жаростойкость мартенситно-стареющей стали 0Н13М5Х4ФСТЮ полученной наплавкой.

Многослойную наплавку на пластины из стали Ст3 размерами 200×50×10 мм осуществляли порошковыми проволоками диаметром 2,4 мм в среде инертного газа при следующем режиме: сила ток наплавки 300 А, напряжение дуги 24–26 В, скорость наплавки 20 м/ч.

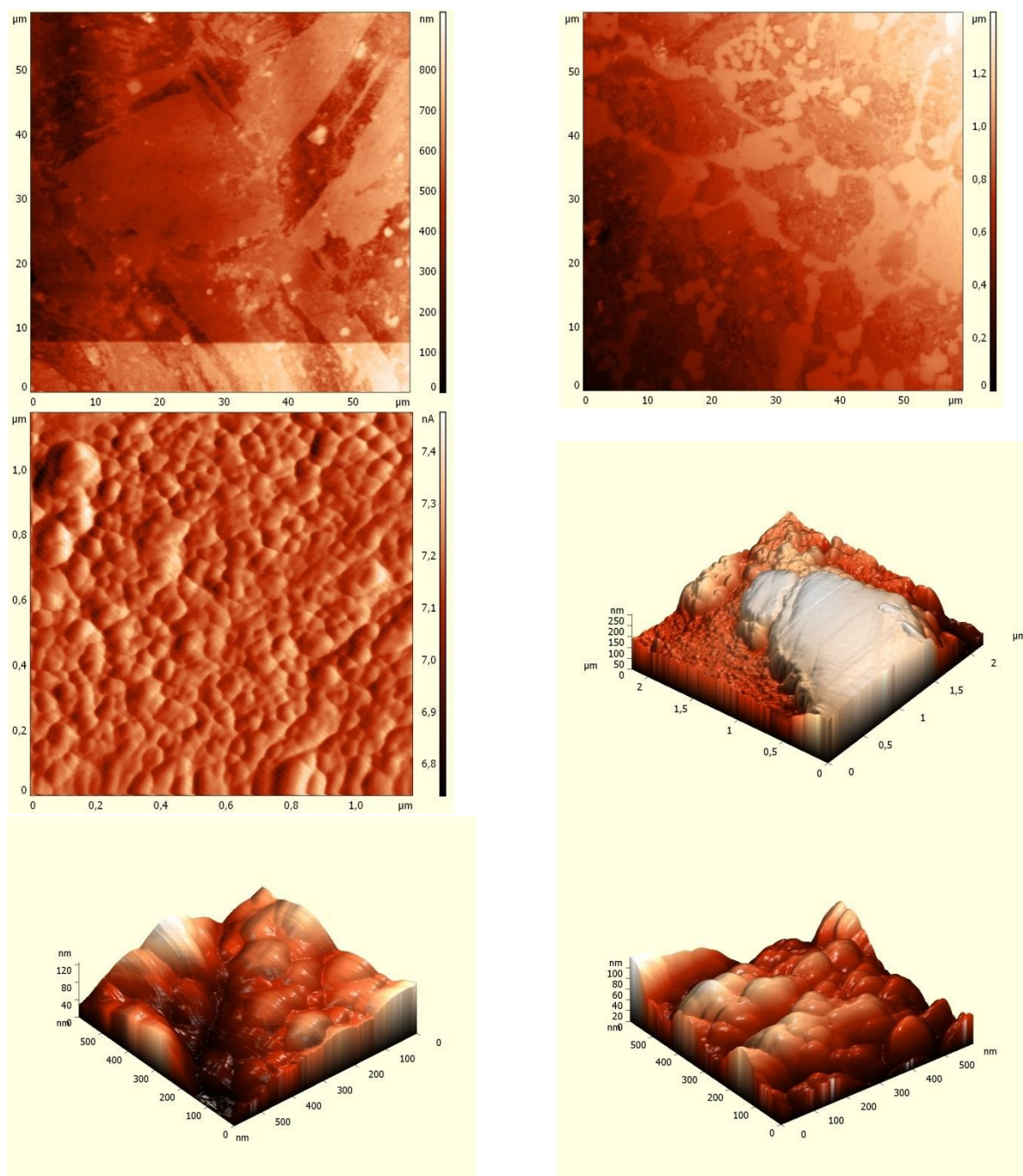
Для исследования наплавленного металла методом АСМ использовали сканирующий зондовый микроскоп Solver Pro (NT-MDT, Россия). Сканирование поверхности проводили полуконтактным методом АСМ на воздухе. Использовались кремниевые кантилеверы марки NSG01 (NT-MDT) с резонансной частотой 190 кГц и радиусом закругления кончика зонда 10 нм. Размер области сканирования варьировали от 0,5 до 60 мкм в зависимости от характерных размеров изучаемого объекта. Число точек, по которым строили изображение в пределах одного скана, равнялось 256 и оставалось постоянным для всех случаев.

Для выявления микроструктуры образцы подвергались химическому травлению в растворе состава $CuSO_4$ – 4 г; HCl – 20 мл; H_2O – 20 мл. Затем образцы промывались водой и кипятились в ацетоне в течении 3 мин.

Проведенные исследования методом АСМ показали, что структура стали 0Н13М5Х4ФСТЮ представляет собой так называемый массивный мартенсит с плотностью дислокаций $10,8 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Мартенсит имеет блочную структуру, и размер блоков составляет 65–105 нм (рис. 1, а). Упрочнение такой стали, после старения происходит вследствие образования интерметаллидных фаз Ni_3Ti , Ni_3Al и Fe_2Mo с размерами от 4 до 50 нм [7].

Сталь 0Н13М5Х4ФСТЮ с боридами в состоянии после наплавки представляет собой перенасыщенный легирующими элементами α -твердый раствор мартенсита с грубой карбоборидной эвтектикой $Me_3(C,B)$, имеющей скелетный характер, так называемый эвтектики ванадиевого типа. Размер блоков мартенсита 74–118 нм, а плотность дислокаций $9,8 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ (рис. 1, б). Упрочнение наплавленного металла происходит за счет образования как мелкодисперсных интерметаллидных фаз Лавеса $(Fe, V, Si)_2(Mo, Ti)$ с размерами от 6 до 37 нм, так и дополнительного выделения высокопрочных труднорастворимых карбоборидных фаз $(Ti, Mo, Fe, V)_{23}(C,B)_6$ и $(Cr, Fe, Mo, Ti)_7(C,B)_3$ с размером 95–180 нм [7; 8].

Для оценки влияния боридов на жаростойкость мартенситно-стареющей стали проводили исследования с помощью термоанализатора STA 449 С (фирмы «Netzsch»), позволяющего одновременно производить исследования дифференциально-термическим (DTA), термогравиметрическим (TG) и дифференциально-термогравиметрическим (DTG) анализами. Для получения точных результатов исследования проводили на металлической стружке исследуемых сталей массой $35 \pm 0,2$ мг в тиглях из оксида алюминия при нагревании со скоростью $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры $900 \text{ }^\circ\text{C}$ в потоке воздуха с расходом 90 мл/мин. Фазовый анализ окалины определялся на металлической стружке после отжига при температуре 500, 750 и $900 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. Исследования проводились на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 Advance (фирмы Bruker) в монохроматизированном $Cu\text{-}K\alpha$ излучении ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) при напряжении 40 kV и силе тока 40 mA. Для сравнения также определялась жаростойкость штамповой стали 50ХНМ по ГОСТ 5950-73.



а *б*
Рис. 1. Топография и фазовый контраст стали 0H13M5X4ΦСТЮ: без боридов (*а*), с боридами (*б*)

Как видно на рис. 2, формы термограмм процесса образования окалины у исследуемых сталей отличаются друг от друга, что можно объяснить различием их химического состава. На их поверхности образуется не один окисел, а несколько с разными температурами спекания и плавления, фазовым составом.

Так, на кривой ДТА можно выделить 6 участков окисления штамповой стали 50XHM: на участках 1–2 (120–570 °С), 2–3 (570–640 °С) и 3–4 (640–720 °С) происходит образование оксидов Fe₃O₄, FeO и Fe₂O₃ соответственно; на участке 4–5 (720–750 °С) происходит спекание FeO; на участке 5–6 (750–810 °С) дополнительно образуется оксид Fe₂O₃; на участке (810–900 °С) происходит спекание оксидов Fe₃O₄ и Fe₂O₃ (рис. 2, *а* – кривая 1).

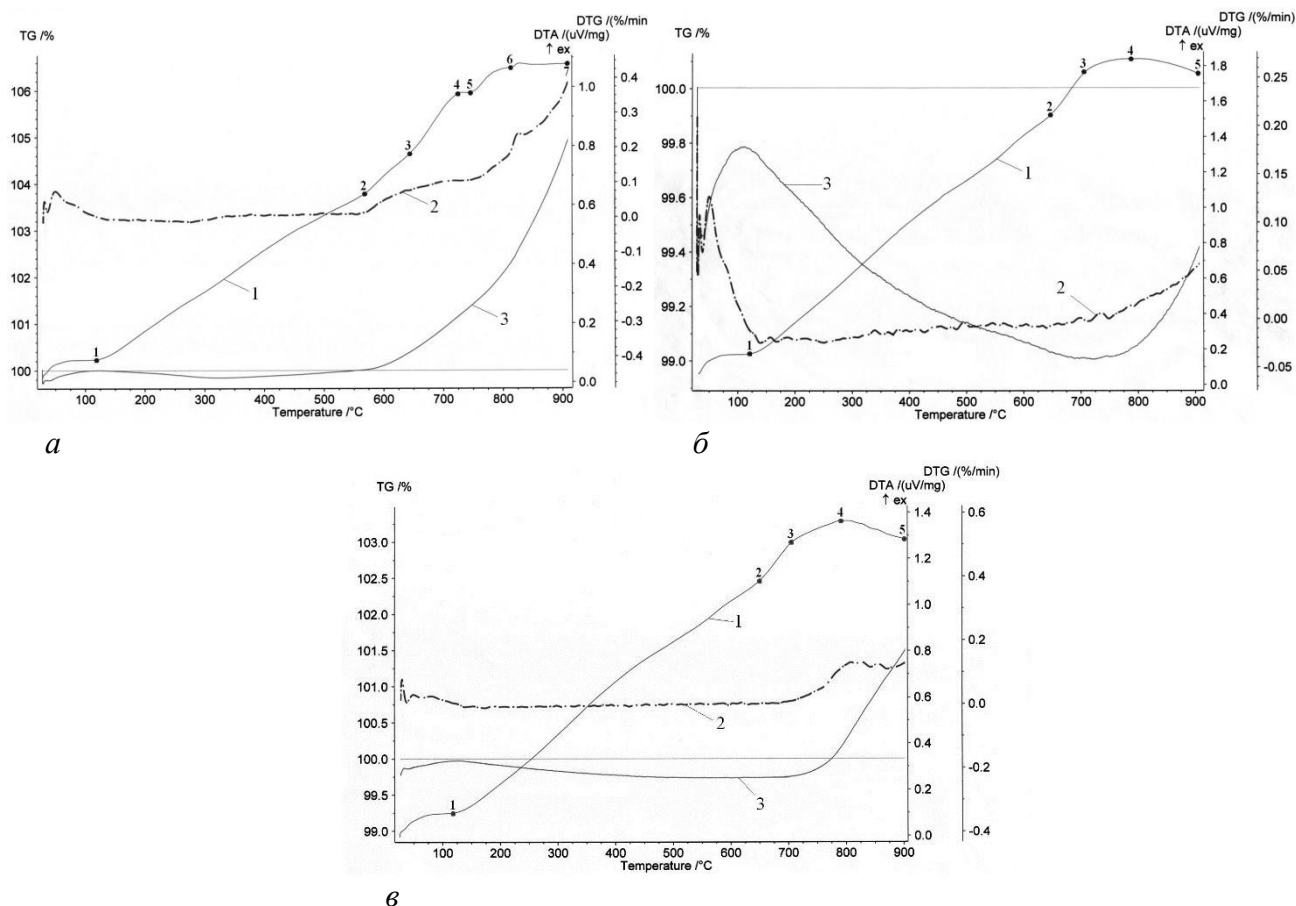


Рис. 2. Термограммы сталей 50XHM (а), 0H13M5X4CFТЮ (б), 0H13M5X4CFТЮ (в) с боридами кривые: 1 – DTA; 2 – DTG; 3 – TG

На кривых TG и DTG видно, что интенсивное окисление стали 50XHM начинается при температуре свыше 575 °С (рис. 2, а – кривая 2 и 3). Это можно объяснить тем, что в температурном интервале 120–550 °С образуется оксид Fe_3O_4 обладающий высокими защитными свойствами. При температуре свыше 575 °С происходит образование Fe_3O_4 , Fe_2O_3 и в том числе FeO , который имеют сравнительно низкую температуру спекания (720 °С) и обладает высокой способностью к самодиффузии. Поэтому в присутствии FeO защитные свойства оксидов Fe_3O_4 и Fe_2O_3 ослабевают, и в связи с этим металл плохо защищен от окисления при высокой температуре.

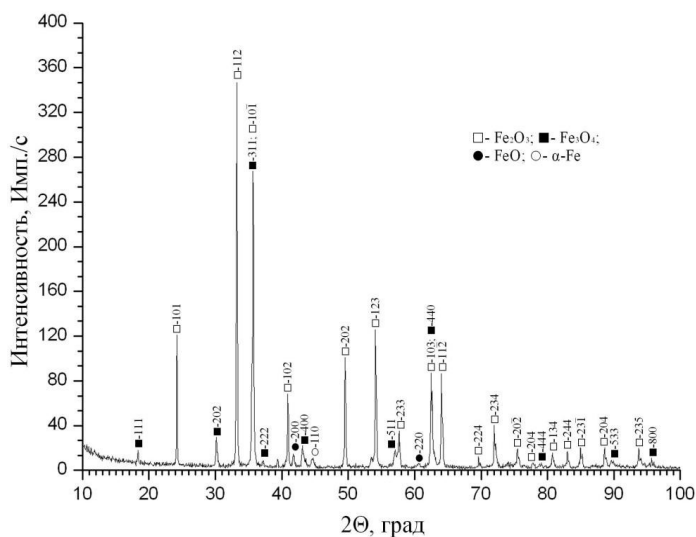


Рис. 3. Дифрактограмма стружки 50XHM после отжига при 750 °С

Это подтверждается рентгеноструктурным анализом стружки 50XHM после отжига при 750 °С, который показал отсутствие сильных пиков α -Fe (рис. 3).

При изучении кривой DTA окисления стали 0H13M5X4CFТЮ можно выделить 4 участка: на участке 1–2 (120–640 °С) образуются оксиды Cr_2O_3 и NiO ; на участках 2–3 (640–700 °С) и 3–4 (700–785 °С) образуется и происходит рост оксида Fe_2O_3 соответственно; на участке 4–5 (785–900 °С) спекаются оксиды Fe_2O_3 и

Fe_3O_4 и образуются нитриды CrN и Mo_2N (рис. 2, б – кривая 1).

Присутствие в наплавленном металле 0Н13М5Х4ФСТЮ Ni и Cr образующих оксидов NiO и Cr_2O_3 , имеющих очень высокую температуру плавления и спекания сдвигает начало интенсивного окисления стали в сторону более высокой температуры, что подтверждается кривой DTG (рис. 2, б – кривая 2). Однако наличие в мартенситно-старееющей стали других полезных с точки зрения повышения прочности легирующих элементов таких как Mo и V, негативно влияет на ее жаростойкость. Молибден и ванадий, соединяясь с кислородом, образуют легкоплавкие окислы MoO_3 и V_2O_5 с температурой плавления 795 °С и 658 °С соответственно, что служит причиной ускоренного окисления. При этом MoO_3 являясь летучей окисью, вызывает образование на поверхности стали пористой и рыхлой окалины, которая не обладает хорошими защитными свойствами [10]. Все выше сказанное объясняет форму кривой TG, показывающей, что процесс окисления наплавленного металла 0Н13М5Х4ФСТЮ до температуры 725 °С проходит с уменьшением массы (рис. 2, б – кривая 3), а после отжига при 900 °С весь металл переходит в окалину (рис. 4, а).

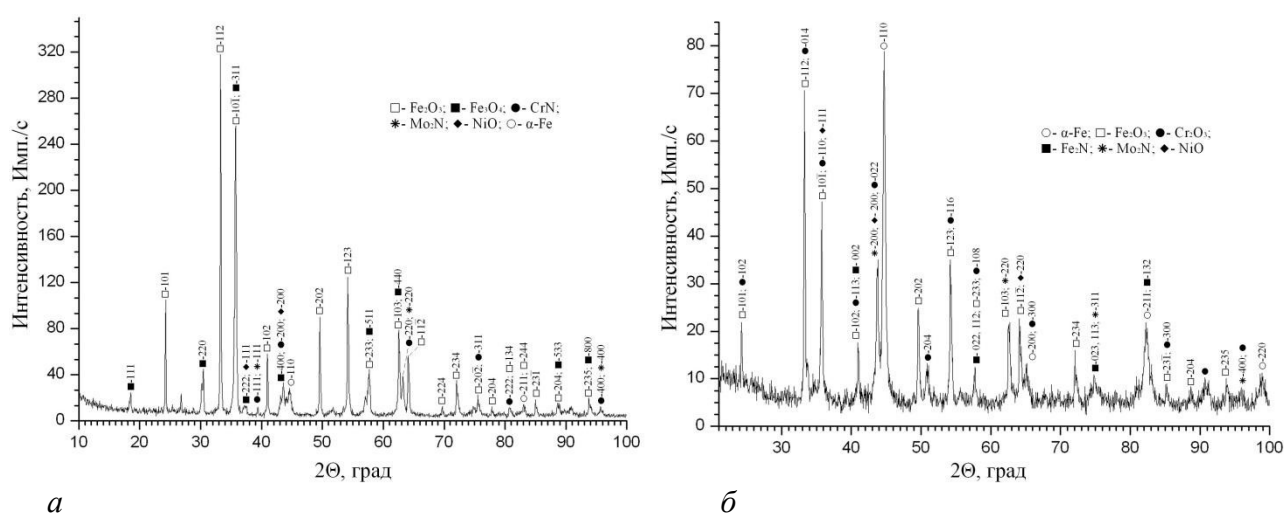


Рис. 4. Дифрактограммы металлической стружки после отжига при 900 °С: а – 0Н13М5Х4СФТЮ; б – 0Н13М5Х4СФТЮ с боридами

Изучение кривой DTA окисления стали 0Н13М5Х4ФСТЮ с боридами показывает, что данный процесс происходит аналогично мартенситно-старееющей стали без боридов (рис. 2, в – кривая 1). При этом окисление наплавленного металла с боридами в отличие от стали без них происходит при равномерном изменении массы – кривая TG и при постоянной скорости – кривая DTG вплоть до 900 °С (рис. 2, в – кривая 2 и 3). Это можно объяснить тем, что при окислении стали с боридами кроме окислов металлов (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO) образуется борный ангидрид B_2O_3 , который, взаимодействуя при высокой температуре с окислами соответствующих металлов, образует пленки сложных двойных соединений – пироборатов, усиливающих защитные свойства окисной пленки (рис. 4, б) [11]. Этим и обуславливается повышенные эксплуатационные свойства при высокой температуре наплавленного металла с боридом, по сравнению со штамповой сталью 50ХНМ и сталью 0Н13М5Х4ФСТЮ [12].

Таким образом, введение боридов (B_4C , TiB_2 , ZrB_2) в мартенситно-старееющую сталь 0Н13Х4М5ФСТЮ приводит к образованию карбоборидной эвтектики, имеющей сложный скелетообразный характер и зернограничное расположение, и труднорастворимых карбоборидных фаз. При этом значительно повышается металла жаростойкость наплавленного металла вплоть до 900 °С. Применение данной стали в качестве наплавочного материала позволит существенно повысить работоспособность деталей и

узлов металлургического оборудования, работающих в условиях циклически изменяющихся динамических нагрузках и высокой температуры.

Наведено результати дослідження атомно-силової мікроскопії та жаростійкості мартенситно-старіючої сталі Fe–Ni–Mo–Cr–V–Si–Ti–Al з композиційної структури, яка містить сполуки бору. Показано вплив боридів на зміни топографії поверхні композиційного матеріалу. Проаналізовано роль боридів у підвищенні жаростійкості сталі, призначеної для виготовлення металообробного інструмента.

Ключові слова: мартенситних-старіюча сталь, бориди, атомно-силова мікроскопія, топографія, жаростійкість.

The results of analysis of atomic force microscopy and heat resistance of maraging steel of Fe–Ni–Mo–Cr–V–Si–Ti–Al type alloy with composite structure, hardened by boron compounds are demonstrated. Shows the effect of borides on the changes of the surface topography of a composite material. The role of borides in increase of heat resistance of the steel intended for manufacturing of the metalcutting tool is analysed.

Key words: maraging steel, boride, atomic force microscopy, topography, heat resistance.

Литература

1. Соколов Г. Н., Лысак В. И. Наплавка износостойких сплавов на прессовые штампы и инструмент для горячего деформирования сталей. – Волгоград: ВолгГТУ, 2005. – 284 с.
2. Еремин Е. Н., Филиппов Ю. О., Еремин А. Е. Повышение износостойкости ножей для поперечной резки горячего металла // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка металлов давлением. – 2007. – №10. – С. 37–39.
3. Кальянов В. Н., Багров В. А. Мартенситно-старяющие стали для наплавки штампов // Сварочное производство. – 2003. – №2. – С. 35–37.
4. Кондратьев И. А., Рябцев И. А., Черняк Я. П. Порошковая проволока для наплавки слоя мартенситно-старяющей стали // Автоматическая сварка. – 2006. – №4. – С. 50–53.
5. Композиционные керамические материалы и покрытия трибологического назначения / А. Д. Панасюк, И. А. Подчерняева, А. П. Уманский, А. Д. Костенко // Порошковая металлургия. – 2003. – № 5–6. – С. 37–46.
6. Уманский А. П. Композиционный материал на основе карбонитрида титана со связкой железо – хром // Порошковая металлургия. – 2001. – № 11–12. – С. 113–117.
7. Лосев А. С., Еремин Е. Н. Исследование влияния боридов на структуру и свойства мартенситно-старяющей стали // Омский научный вестник. – 2011. – № 1. – С. 29–33.
8. Еремин Е. Н., Лосев А. С. Применение боридных соединений в порошковой проволоке для наплавки мартенситно-старяющей стали // Сварочное производство. – 2011. – № 10. – С. 12–15.
9. Peter Eaton, Paul West. Atomic Force Microscopy / Oxford University Press. – USA, New York, 2010. – 288 p.
10. Химушин, Ф. Ф. Жаропрочные стали и сплавы. – М. : Металлургия, 1969. – 752 с.
11. Войтович Р. Ф. Тугоплавкие соединения. Термодинамические свойства: справочник. – К.: Наукова думка, 1971. – 219 с.
12. Лосев А. С., Еремин Е. Н., Румянцев Г. П. Исследование термической стойкости наплавленного мартенситно-старяющего металла с композиционной структурой // Омский научный вестник. – 2011. – № 2. – С. 94–96.

Поступила 11.06.13