

Назарько Александр Сергеевич

**РАЗРАБОТКА НАПЛАВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ
КОРРОЗИОННОЙ И ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ДЕТАЛЕЙ ХИМИЧЕСКОГО
ОБОРУДОВАНИЯ**

Специальность 2.5.8. Сварка, родственные процессы и технологии

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



Краснодар – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Кубанский государственный технологический университет»

Научный руководитель:

**ПЛОМОДЬЯЛО Роман
Леонидович**

кандидат технических наук, доцент
ФГБОУ ВО «КубГТУ»,
заведующий кафедрой инженерии
систем управления, материалов и
технологий в машиностроении

Официальные оппоненты:

ЗОРИН Илья Васильевич

Доктор технических наук, доцент
Профессор кафедры
"Оборудование и технология
сварочного производства"
ВолГТУ

ОРЛИК Антон Геннадьевич

Кандидат технических наук, доцент
Доцент кафедры «Технология
конструкционных материалов» КФ
МГТУ им. Н.Э. Баумана

Ведущая организация:

ФГАОУ ВО СПбПУ

Защита диссертации состоится «21» декабря 2023 года в 13 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 24.2.331.20 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» по адресу: 105005, г. Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1.

Ваш отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью организации, просим направлять по указанному адресу. С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана по адресу: 105005, г. Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1 и на сайте <http://www.bmstu.ru>.

Телефон для справок: +7 (499) 267-09-63.

Автореферат разослан: « ____ » _____ 2023г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат технических наук



Панкратов А.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. На сегодняшний день для предприятий химической промышленности остро стоит вопрос непродолжительного срока службы деталей запорной арматуры, а именно уплотнительных поверхностей, вследствие недостаточной их износостойкости и коррозионной стойкости.

Улучшение работоспособности химического оборудования можно достичь, используя процесс упрочняющей наплавки рабочих поверхностей деталей. При этом необходимо добиться, чтобы детали химического оборудования обладали комплексом эксплуатационных свойств, т.е. не только высокой твердостью и износостойкостью, но и стойкостью против межкристаллитной коррозии (МКК). Так, наплавленные детали химического оборудования, обладающие высокой твердостью и износостойкостью, вызванной высокой массовой долей интерметаллических фаз (например, $\sigma > 40\%$), подвергаются МКК. В то время как наплавленные детали, обладающие высокой коррозионной стойкостью, подвергаются повышенному массовому износу, т.к. имеет пониженную массовую долю интерметаллических фаз.

Значительный вклад в теорию и практику наплавки уплотнительных поверхностей запорной арматуры внесли ученые Е.Н. Еремин, Г.Л. Петров, В.В. Чигарев, И.И. Фрумин, Ю.А. Юзвенко, Е.Ф. Переплетчиков, П.В. Гладкий, И.А. Рябцев, Г.Е. Костенко, Л.И. Соловьева, В.А. Красавчиков, Ю.М. Белов, Э.П. Ким и др.

В настоящее время применяются наплавочные материалы (порошковые проволоки и ленты, покрытые электроды, сварочные проволоки, прутки, порошки) для аргонодуговой, электродуговой, плазменно-порошковой и лазерной наплавки, рекомендованные ЗАО «Научно-производственная фирма «Центральное конструкторское бюро арматуростроения» и наплавочные материалы производства США (Stellite, Ultimet, Tribaloy, Nistelle, Deloro). Однако данные наплавочные материалы не обладают необходимым комплексом эксплуатационных свойств (твердость, износостойкость и коррозионная стойкость).

Создание новых типов наплавочных материалов и способов их получения при изготовлении и ремонте различных уплотнительных поверхностей запорной арматуры, которые при эксплуатации подвергаются воздействию коррозии, трению, сильному задиранию контактирующих поверхностей при различных давлениях и температурах, даст возможность повысить долговечность химического оборудования и улучшить качество выпускаемой продукции. Это и определило актуальность работы, ее основные цели и задачи.

Цель работы: повышение коррозионной стойкости наплавленных деталей химического оборудования, работающего в контакте с агрессивными средами, за счет образования стойких карбидов типа NbC и повышение износостойкости за счет дисперсионного твердения наплавленного металла (НМ) на основе образования интерметаллидов при термическом старении (ТС).

Задачи работы:

1. Выполнить анализ наплавочных материалов и способов их наплавки, применяющихся для восстановительной и упрочняющей наплавки деталей химического оборудования.
2. Разработать состав и технологию изготовления литых наплавочных прутков.
3. Исследовать режимы аргонодуговой наплавки неплавящимся электродом разработанными литыми прутками с последующим установлением диапазона технологических параметров наплавки, обеспечивающих качественное формирование слоев износо-коррозионностойкого НМ.
4. Исследовать структуру, фазовый состав и свойства (твердость,

износостойкость, коррозионная стойкость) металла, наплавленного аргонодуговым способом неплавящимся электродом с использованием разработанных литых прутков системы Fe-Cr-Ni-Mo-Cu-Nb в качестве присадочного материала.

5. Разработать технические условия (ТУ) на прутки наплавочные литые и технологические рекомендации для наплавки деталей химического оборудования, провести промышленное апробирование и внедрение результатов исследования.

Научная новизна:

1. Установлены технологические параметры изготовления бездефектных литых наплавочных прутков системы Fe-Cr-Ni-Mo-Cu-Nb номинальной длины и диаметра в соответствии с ГОСТ 21449-75. Для этого необходимо обеспечить заполняемость на уровне 300...400 мм, что достигается обеспечением температуры всасывания расплавленного металла в кварцевые трубки 1500...1530 °С и разрежении в ресивере 85...90 кПа, 70...75 кПа, 60...65 кПа при изготовлении прутков Ø3, 4 и 5 мм соответственно.

2. Установлено, что твердость и износостойкость металла, наплавленного разработанными литыми прутками системы Fe-Cr-Ni-Mo-Cu-Nb, повышается с увеличением массовой доли σ -фазы, осаждение которой зависит от температуры термического старения и времени выдержки, что достигается при температуре термического старения 850 °С, выдержке 300 мин. и охлаждении на воздухе в результате эвтектоидной реакции $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$, когда почти вся δ -фаза превращается в $\sigma + \gamma_2$. Такое же поведение наблюдается при выдержке менее 300 мин., когда и σ - и γ_2 -фаза имеют одинаковую морфологию, но пониженную массовую долю и размер зерна, что приводит к снижению твердости и износостойкости наплавленного металла.

3. Установлено, что для получения наплавленного металла системы Fe-Cr-Ni-Mo-Cu-Nb стойкого против МКК, необходимо обеспечить на границах зерен образование стойких карбидов ниобия, что достигается легированием наплавленного металла Nb при отношении Nb/C=11...13 и условии проведения термического старения (температура 850 °С, выдержка 180 мин. и охлаждение на воздухе). При отношении Nb/C менее 11 наряду с карбидами NbC образуются карбиды типа $M_{23}C_6$ и наплавленный металл становится склонным к МКК, а при отношении Nb/C более 13 наряду с карбидами NbC образуются нитриды ниобия (NbN), которые снижают стойкость наплавленного металла против МКК.

4. Показано, что для деталей химического оборудования, гарантированно обеспечивающих комплекс эксплуатационных свойств по коррозионной стойкости, твердости и износостойкости (скорость коррозии не более 0,5 мм/год, твердость не менее 46 HRC, массовый износ не более 0,025 грамм) необходимо обеспечить структурно-фазовый состав, состоящий из 39...40% σ -фазы и 7...10% γ_2 -фазы, который достигается термическим старением по режиму: температура нагрева 850 °С, выдержка 180 мин. и охлаждение на воздухе.

Практическая значимость работы. Разработаны ТУ (ТУ 25.93.15-509-02067862-2022 «Прутки наплавочные литые ПНЛ-04Х27Н7МЗД2Б») и патенты на изобретение на состав и технологию изготовления литых наплавочных прутков системы Fe-Cr-Ni-Mo-Cu-Nb для аргонодуговой наплавки неплавящимся электродом (патент RU № 2705273, № 2801506, № 2801507), что послужило теоретической базой для разработки технологии полуавтоматической аргонодуговой наплавки быстроизнашивающихся деталей химического оборудования (уплотнительных поверхностей запорной арматуры). Проведена промышленная апробация изготовления (восстановления) седел предохранительных клапанов высокого давления на предприятии ООО «ГидроМашСервис».

Методы исследования. Работа выполнена с применением современного оборудования и стандартизованных методик: химического, рентгеноструктурного, и металлографического анализа, электронной микроскопии, определения твердости, триботехнических и коррозионных испытаний, а также статической обработки экспериментальных данных с применением методов многофакторного планирования эксперимента.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Установленные режимы изготовления литых наплавочных прутков необходимой геометрии в соответствии с ГОСТ 21449 без поверхностных и внутренних дефектов.

2. Установленное влияние температуры ТС и времени выдержки на кинетику осаждения σ -фазы в металле, наплавленном разработанными литыми прутками.

3. Установленное влияние легирования ниобием НМ системы Fe-Cr-Ni-Mo-Cu-Nb, на стойкость против МКК.

4. Установленное влияние ТС и массовых долей σ - и γ_2 -фаз на повышение твердости, износостойкости и коррозионной стойкости металла, наплавленного разработанными литыми прутками.

Достоверность полученных результатов подтверждается проведенными экспериментами. При проведении экспериментов использовались апробированные методы определения твердости, износостойкости, коррозионной стойкости, фазового и структурного состояния НМ, их механических свойств, сварочно-технологических характеристик. Результаты испытаний показали достаточно высокое качество получаемых наплавленных слоев. Эффективность разработанных наплавочных материалов подтверждается успешной эксплуатацией наплавленных деталей в условиях промышленного производства.

Апробации работы. Основные положения, главы и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международной научно-практической конференции «Механика, оборудование, материалы и технологии» (Краснодар, 2018–2022гг.); Международной научно-технической конференции «Современные направления и перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении» (Севастополь, 2019–2020гг.); Третьей международной конференции «Электронно-лучевая сварка и смежные технологии» (Москва, 2019г.); Международной научно-технической конференции «Intelligent Manufacturing and Materials» (Ялта, 2021г.); заседании кафедры «Технологии сварки и диагностики» и «Сварка, диагностика и специальная робототехника» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Москва, 2022–2023гг.); в научно-исследовательском отделе КБ «Арматура» филиала АО «ГКНПЦ им. М.В. Хруничева» (Ковров, 2022г.).

Личный вклад. Соискателем был лично выполнен обзор научно-технической литературы и патентных документов по теме диссертационной работы, выполнены теоретические и экспериментальные исследования, произведена обработка результатов и их обобщение, подготовлены и сделаны доклады на конференциях и научно-технических семинарах.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 12 научных работах общим объемом 6,25 п.л., из них 5 работ опубликованы в журналах, входящих в перечень ВАК РФ, 1 работа опубликована в журнале, индексируемом в базе данных Scopus, 3 работы опубликовано в сборниках научных трудов и материалов международных конференций, получено 3 патента РФ на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из списка

принятых сокращений, введения, 5 глав, основных выводов и заключения, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 170 страницах машинописного текста, содержит 78 рисунков, 22 таблицы, список литературы из 94 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследований, научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные научные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен анализ способов упрочняющей наплавки деталей химического оборудования. Рассмотрены, химический состав и свойства наплавочных материалов на железной, кобальтовой и никелевой основе, применяемых для повышения коррозионной и износостойкости деталей химического оборудования. Результаты выполненного анализа послужили основанием для постановки цели работы, задач исследования, выбора схемы легирования и разработке состава литых наплавочных прутков (мас.%): С 0,02...0,06; Si 0,2...0,8; Mn 0,5...1,2; Cr 25,0...29,0; Ni 5,0...8,0; Mo 2,5...3,5; N 0,05...0,3; Co 0,15...0,4; Nb 0,45...0,75; Ce 0,01...0,1; Cu 1,25...2,5; Fe – ост.

Во **второй главе** приведены материалы, использованные для изготовления наплавочных прутков, оборудование и методы экспериментальных исследований. Экспериментальные исследования проводились с использованием разработанных прутков, изготовленных методом вакуумного всасывания расплавленного металла в кварцевые трубки и литья в песчано-глинистую форму. Легирование наплавочных материалов осуществлялось посредством введения соответствующих ферросплавов в расплавленный металл, приготовленный в индукционной высокочастотной печи «LSZ-35». Наплавку образцов выполняли на аппарате аргонодуговой сварки «AuroraPRO IRONMAN 315 AC/DC PULSE». TC наплавленных образцов проводилось в муфельной печи «ПМ-12М2П-1200». Химический состав НМ исследовался на атомно-эмиссионном спектрометре «Искролайн 100». Рентгеноструктурные исследования проводились на рентгенофазовом дифрактометре «ДРОН-4-07». Определение массовой доли и химического состава идентифицированных фаз в НМ после TC проводилось на растровых электронных микроскопах «ZEISS EVO HD 15 MA» и «JEOL JSV-7500F», оборудованных детекторами EBSD и EDS. Микроструктура НМ исследовалась с использованием оптического микроскопа «Axio Observer.A1m», сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) «ZEISS EVO HD 15 MA» и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) «JEOL JEM-2100F». Измерение твердости НМ до и после TC проводилось на приборе «ТК-2М» по методу Роквелла. Испытания НМ на стойкость против МКК проводились согласно ГОСТ 6032-2017 по методу ДУ. Исследования триботехнических свойств НМ проводились согласно ГОСТ 23.224-86 на машине трения «2070 СМТ-1» по схеме «диск–колодка» в растворе карбамида.

Третья глава посвящена отработке технологии изготовления наплавочных прутков, соответствующих требованиям ГОСТ 21449-75, методом вакуумного всасывания расплавленного металла в кварцевые трубки (общий вид установки показан на Рис.1) и методом литья в песчано-глинистую форму, а также исследованию режимов наплавки разработанными литыми прутками.

В экспериментах по изготовлению прутков методом вакуумного всасывания расплавленного металла использовались термостойкие кварцевые трубки с внутренним Ø3, 4, 5 мм, толщиной стенки 0,6...2,0 мм, длиной 600 мм и температурой размягчения 1710 °С.

Проведенные эксперименты показали, что толщина стенки кварцевой трубки от 0,6 до 2,0 мм не оказывает существенного влияния на заполняемость расплавленного металла. На основании этого, для дальнейших исследований использовались трубки с толщиной стенки 1,5...2,0 мм, т.к. их термостойкость оказалась в 2,5...3,0 раза выше, чем у трубок с толщиной стенки 0,6...1,0 мм, что важно при повторном использовании кварцевых трубок при выплавке прутков.



Рис. 1. Общий вид установки для получения прутков методом вакуумного всасывания расплавленного металла

При вакуумном всасывании расплавленного металла в трубки с внутренним $\varnothing 4$ и 5 мм при разрежении в ресивере более $\Delta P=75$ кПа и $\Delta P=65$ кПа соответственно наблюдалось выбрасывание расплавленного металла, что привело к образованию крупных газовых раковин и разрушению прутка (Рис. 2, а). Кроме того, в некоторых экспериментах наблюдалось колебание уровня расплавленного металла, что приводило к возникновению спаев на поверхности наплавочных прутков (Рис. 2, б).

Существенное влияние на заполняемость расплавленного металла, оказывает температура. Проведенные эксперименты показали, что при высоких температурах всасывания образуется усадочная раковина (Рис. 2, в), которая при наплавке способствует образованию дефектов в НМ.



а)



б)



в)

Рис. 2. Газовые раковины и разрушение прутка (а), спаи на поверхности прутка (б), усадочная раковина (в)

Зависимость влияния температуры всасывания расплавленного металла на глубину усадочной раковины представлена на Рис. 3, где видно, что глубина усадочной раковины зависит от температуры всасывания расплавленного металла.

Прутки, удовлетворяющие требованиям ГОСТ 21449-75 получают при температурах всасывания 1500...1530 °С, т.к. усадочные раковины имеют малый размер.

Результаты исследования влияния температуры всасывания расплавленного металла и разрежения в ресивере на заполняемость трубок с внутренним $\varnothing 3, 4$ и 5 мм представлены на Рис. 4. На Рис. 4 (а, б, в) выделены 3 области: область 1 (1470...1500 °С) – прутки не соответствуют номинальной длине (ГОСТ 21449-75), область 2 (1500...1530 °С) – прутки соответствуют номинальной длине и не имеют поверхностных и внутренних дефектов, область 3 (1530...1620 °С) – прутки соответствуют

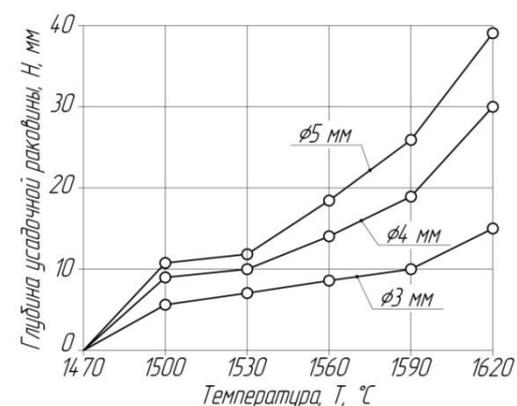


Рис. 3. Зависимость влияния температуры всасывания расплавленного металла на глубину усадочной раковины

номинальной длине, однако имеют поверхностные и внутренние дефекты. На

основании вышеизложенного, разрежение в ресивере при изготовлении прутков Ø3 мм должно быть 85...90 кПа, Ø4 мм – 70...75 кПа и Ø5 мм – 60...65 кПа при температурах всасывания расплавленного металла 1500...1530 °С.

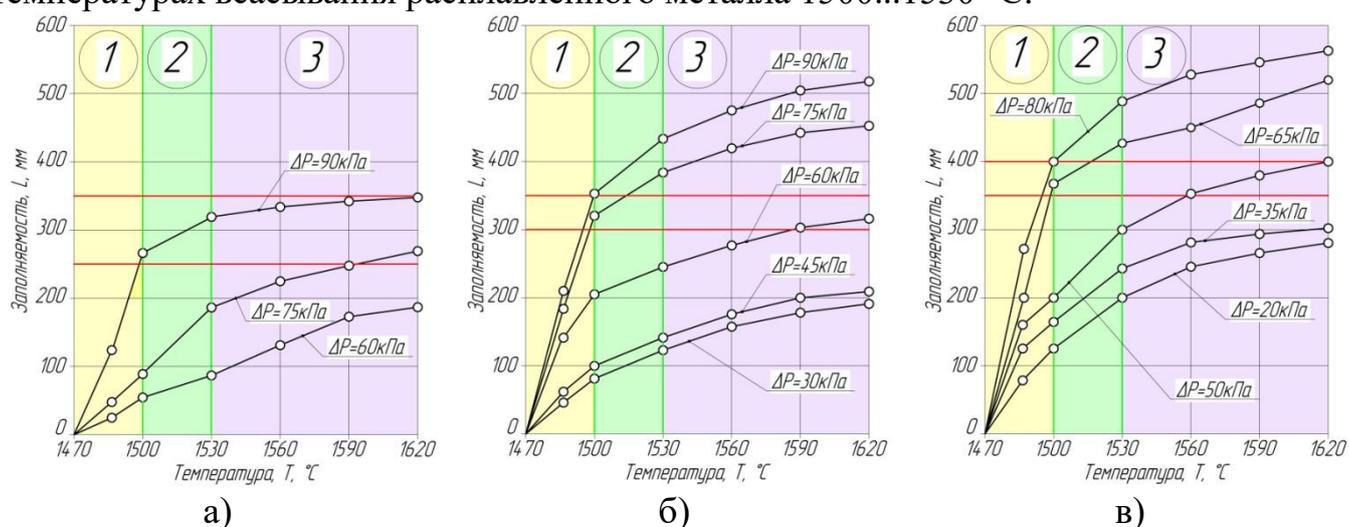


Рис. 4. Зависимости влияния температуры всасывания расплавленного металла и разрежения в ресивере на заполняемость кварцевых трубок с внутренним Ø3 мм (а), Ø4 мм (б), Ø5 мм (в)

Исследования изготовления прутков методом литья в песчано-глинистую форму позволили установить следующие недостатки, которые не позволили использовать этот метод в дальнейшей работе: получать прутки диаметром менее 4 мм практически невозможно, т.к. расплавленный металл, попадая в полость, мгновенно застывает, и прутки не соответствуют номинальной длине (ГОСТ 21449-75); пригар смеси к поверхности прутка; необходимость установки литниковой системы, что снижает выход годного литья.

Таблица 1.

Режимы наплавки

Диаметр прутка, мм	I_H , А	U_d , В	V_H , м/ч	l_c , мм	Q , л/мин	d_e , мм	Ток	Полярность
3	80...100	10...12	10...12	8...10	10...12	3,2	постоянный	прямая
4	100...130	10...12	10...12	8...10	10...12	3,2	постоянный	прямая
5	140...150	10...12	10...12	8...10	10...12	4,0	постоянный	прямая

По результатам визуально-измерительного контроля, химического и металлографического анализа, опробованных режимов наплавки были рекомендованы режимы наплавки, представленные в Таблице 1, обеспечивающие устойчивое горение дуги, плавный переход от основного металла к НМ и обеспечивающие качественное формирование слоев НМ при минимальной глубине проплавления основного. Следует отметить, что сила тока, напряжение и скорость наплавки не должны быть выше или ниже, указанных диапазонов, т.к.: при высоких значениях силы тока наблюдается увеличение доли основного металла в НМ, а при низких – межваликовые несплавления; при повышенном напряжении несколько снижается площадь поперечного сечения НМ и растет площадь проплавления, что приводит к незначительному снижению доли НМ в шве, а в НМ при пониженном напряжении выявлено меньшее проплавление и межваликовое несплавление; при высокой скорости наплавки формируется валик высотой не более 1,0 мм, что является не достаточным из условия необходимости

формирования толщины наплавленного слоя не менее 1,5 мм, кроме того при высоких значениях скорости наплавки необходимо использовать ток дуги выше указанных диапазонов, а при низких значениях скорости наплавки повышается проплавление основного металла.

Четвертая глава посвящена исследованию свойств, структуры и фазового состава металла, наплавленного разработанными литыми прутками. Исследование твердости проводилось по поперечному сечению от основного металла к НМ. Твердость основного металла составила 15...18 HRC, зоны сплавления – 19...20 HRC, а твердость НМ – 28...31 HRC. Однако данные значения твердости недостаточны (аналог электроды марки ЭЛЗ-НВ-1 ГОСТ 33258-2015, ТУ 1273-041-11142306-2004), чтобы обеспечить высокую износостойкость НМ, т.к. высокая твердость увеличивает сопротивление пластической деформации, что приводит к повышению износостойкости.

Повышение твердости металла, наплавленного электродами марки ЭЛЗ-НВ-1, достигается путем проведения термической обработки на режимах, указанных в ТУ: посадка в печь при температуре 500 °С, нагрев до температуры 800 °С, выдержка 300 мин., охлаждение на воздухе.

Проведенные исследования показали, что существенное увеличение твердости металла, наплавленного разработанными литыми прутками, происходит после ТС в интервале температур 750...950 °С, а самые высокие значения твердости получены после ТС при температуре 850 °С (Рис. 5).

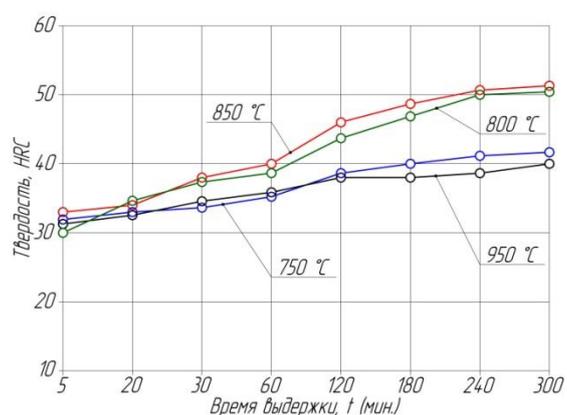


Рис. 5. Зависимости твердости НМ от времени выдержки, при температурах ТС 750, 800, 850 и 950 °С

На Рис. 5 представлены зависимости твердости 3 слоя металла, наплавленного разработанными литыми прутками, от времени выдержки, после ТС при температурах 750, 850 и 950 °С и НМ электродами марки ЭЛЗ-НВ-1 после термической обработки при температуре 800 °С.

Для изучения природы увеличения твердости НМ были проведены исследования влияния режимов ТС на фазовые и структурные превращения в НМ. На Рис. 6–8 показаны микроструктуры наплавленных образцов после ТС при температурах 750, 850 и 950 °С и времени выдержки от 5 до 300 мин.

В наплавленных образцах были идентифицированы следующие фазы: γ - и γ_2 -фазы, δ -фаза, σ -фаза (FeCr-MoNi), χ -фаза (FeCrMo), а также карбиды типа NbC, расположенные на границах зерен δ/γ . Анализ морфологии основных фаз δ и γ показал, что во всех случаях микроструктура состоит из γ -фазы в матрице δ -фазы. Помимо первичной γ -, вторичная γ_2 -фаза наблюдается, в основном, на границах зерен δ/δ . Осаждение γ_2 -фазы вызывается гетерогенным зародышеобразованием в местах, где явления осаждения усиливаются из-за перенасыщения δ -фазы азотом, а также γ_2 -фаза выделяется внутри зерен δ -фазы.

Анализ наплавленных образцов, после ТС при температуре 750 °С (Рис. 6) показал, что σ -фаза наблюдается на границах зерен δ/γ при выдержке 5, 20 и 30 мин., что указывает на превращение $\delta \rightarrow \sigma$. Такое же поведение наблюдается при выдержке 60 мин., σ -фаза имеет ту же морфологию, но более высокую массовую долю и размер зерна. При выдержке 120 мин., можно заметить, что помимо выделения на

границах зерен δ/γ , σ -фаза зарождается внутри зерен δ -фазы одновременно с образованием соседней γ_2 -фазы, что указывает на эвтектоидную реакцию $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$. Такое же поведение наблюдается при выдержке 180, 240 и 300 мин., когда и σ - и γ_2 -фазы имеют одинаковую морфологию, но более высокую массовую долю и размер зерна. Можно заметить, что при выдержке, превышающей 120 мин., внутри зерен δ -фазы, кроме σ - и γ_2 -фаз, выделяется χ -фаза, имеющая меньший размер по сравнению с зернами σ - и γ_2 -фаз, а также меньшую массовую долю. Углубленный морфологический анализ показал, что выделение зерен χ -фазы сопровождается выделением соседних зерен γ_2 -фазы, что свидетельствует превращению $\delta \rightarrow \chi + \gamma_2$.

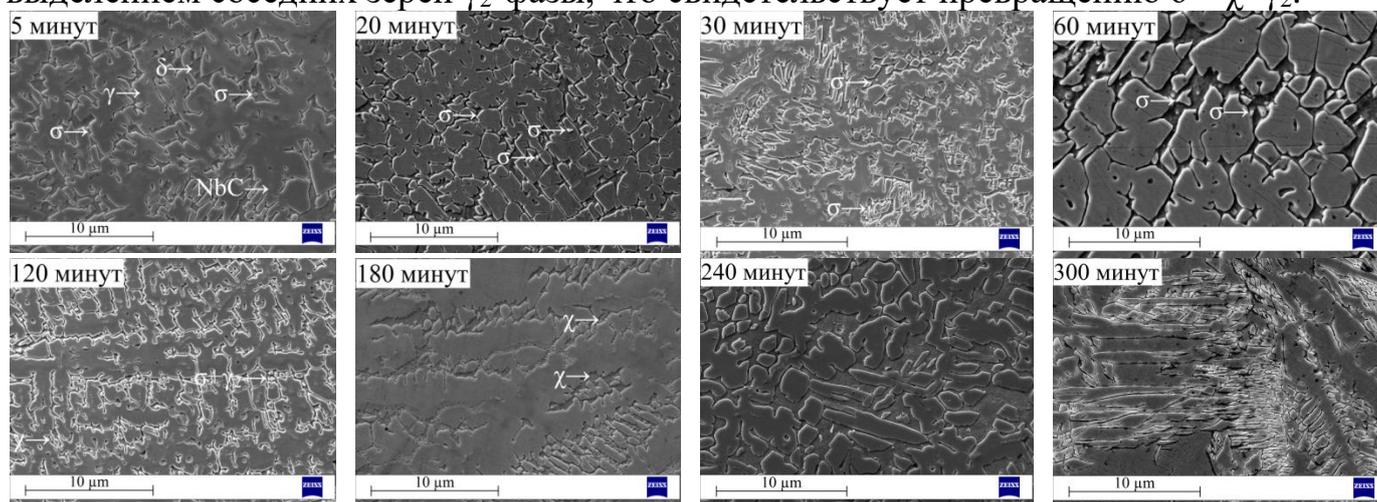


Рис. 6. Микроструктура НМ после ТС при температуре 750 °С

На Рис. 7 показаны микроструктуры НМ после ТС при температуре 850 °С. Можно заметить, что при выдержке 5 мин. σ -фаза наблюдается на границах зерен δ/γ . При выдержке 20 и 30 мин. σ -фаза зарождается в зернах δ -фазы, сопровождаясь образованием γ_2 -фазы в результате эвтектоидной реакции $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$. При выдержке 60, 120, 180, 240 и 300 мин. почти вся δ -фаза превращается в $\sigma + \gamma_2$, а массовая доля и средний размер зерна как σ -, так и γ_2 -фазы постоянно увеличиваются вместе с временем выдержки. χ -фаза не наблюдается.

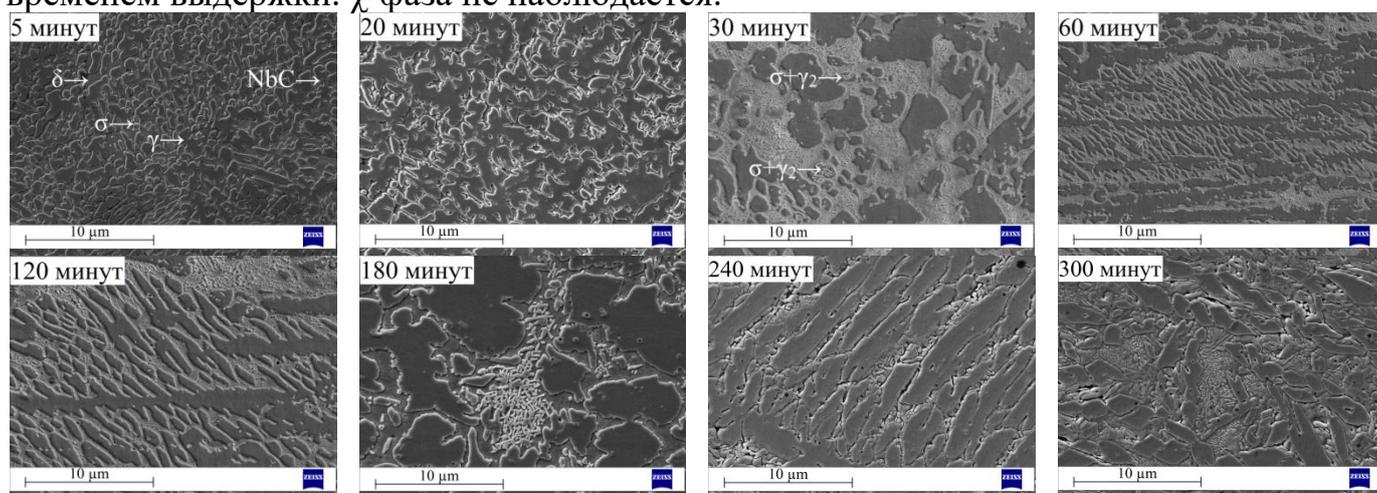


Рис. 7. Микроструктура НМ после ТС при температуре 850 °С

После ТС при температуре 950 °С (Рис. 8) σ -фаза наблюдается при выдержке 5 мин. на границах зерен δ/γ . Увеличение времени выдержки приводит к зарождению как σ -, так и γ_2 -фазы внутри зерен δ -фазы в результате эвтектоидной реакции

$\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$. С дальнейшим увеличением времени выдержки массовая доля и средний размер зерен σ - и γ_2 -фазы непрерывно растут.

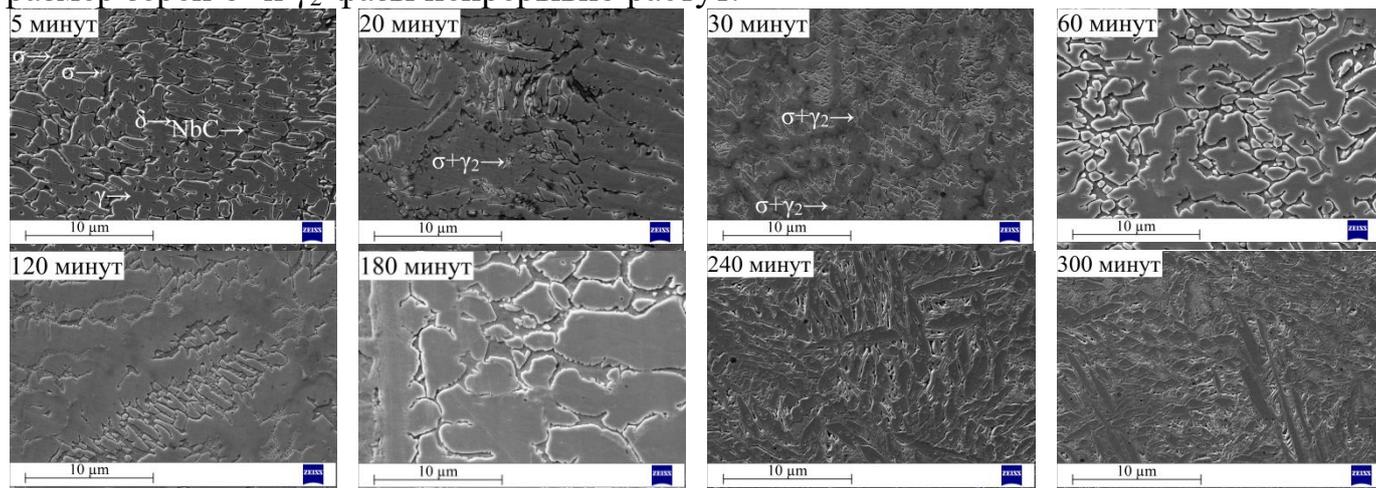
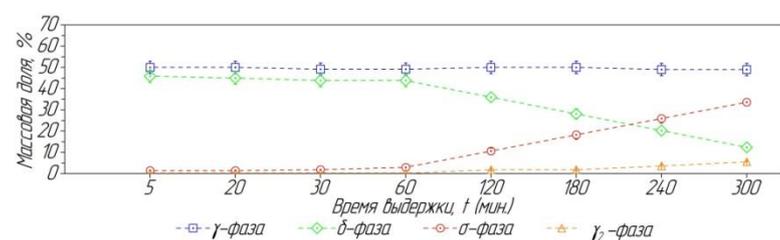
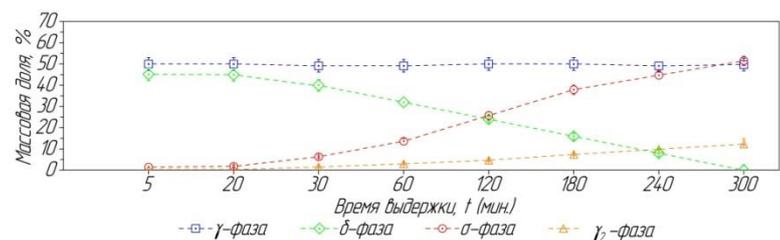


Рис. 8. Микроструктура НМ после ТС при температуре 950 °С

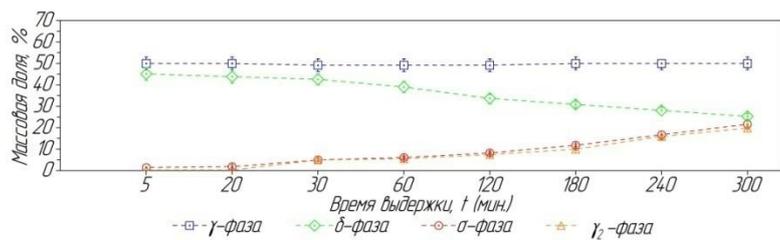
Анализ микроструктуры НМ после ТС при температурах 750, 850 и 950 °С показал, что структура меняется в зависимости от режимов ТС, в связи с различной кинетикой выделения σ - и γ_2 -фаз из исходной δ -фазы. Поскольку γ - и γ_2 -фазы имеют одинаковую кристаллическую решетку, и обе характеризуются близкими параметрами решетки, это вызывает определенные трудности отличия их между собой при измерении на растровом электронном микроскопе, и поэтому, количественно они оценивались вместе. Чтобы различать зерна γ - и γ_2 -фазы, было принято следующее предположение: во всех исследованных образцах зерна γ_2 -фазы имеют средний размер зерна менее 10 мкм. Предельное значение 10 мкм было выбрано



а)



б)



в)

Рис. 9. Изменение массовой доли γ -, δ -, σ - и γ_2 -фаз в НМ после ТС при температурах 750 °С (а), 850 °С (б) и 950 °С (в)

после морфологического и дисперсионного анализа γ_2 -фазы.

Массовая доля γ -фазы практически не изменяется, оставаясь постоянной после ТС (Рис. 9, а). При выдержке, превышающей 30 мин., массовая доля исходной δ -фазы непрерывно уменьшается из-за выделения σ - и γ_2 -фаз. Точка, в которой преобразуется половина исходной массовой доли δ -фазы, находится в интервале 180 и 240 мин. Осаждение σ - и γ_2 -фаз впервые отмечается при выдержке 5 мин., когда средняя массовая доля, равная 1,31%, регистрируется для σ -фазы и 0,02% для γ_2 -фазы. Увеличение выдержки от 180 до 300 мин. приводит к увеличению массовой доли как σ -, так и γ_2 -фазы, средняя

массовая доля, равная 24,1%, регистрируется для σ - и 3,2% для γ_2 -фазы при выдержке 180 мин., а при выдержке 300 мин. средняя массовая доля σ -фазы равна 33,9% и γ_2 -фазы – 7,1%, при этом отмечается более высокая доля выделившейся σ -фазы по сравнению с γ_2 -фазой.

При выдержке при температуре 850 °С, превышающей 5 мин., массовая доля δ -фазы непрерывно уменьшается из-за выделения как σ -, так и γ_2 -фазы, при этом через 300 мин. δ -фаза имеет массовую долю около 2,5%, практически полностью преобразовавшись (Рис. 9, б). Точка, в которой преобразуется половина от начальной массовой доли δ -фазы, находится в диапазоне 60 и 120 мин., что указывает на более высокую скорость превращения по сравнению с ТС при температуре 750 °С; при увеличении времени выдержки от 180 до 300 мин. происходит увеличение массовой доли как σ -, так и γ_2 -фазы, средняя массовая доля, равная 39,2%, регистрируется для σ -фазы и 7,3% для γ_2 -фазы при выдержке 180 мин., а при выдержке 300 мин. средняя массовая доля σ -фазы равна 50,1% и γ_2 -фазы – 12,9%.

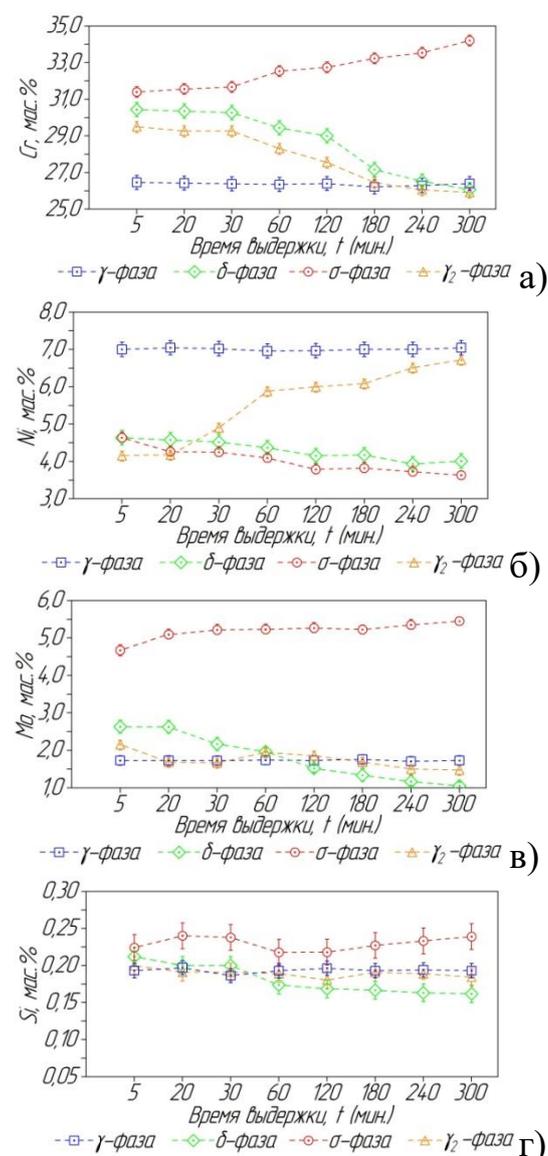


Рис. 10. Изменение содержания Cr (а), Ni (б), Mo (в), Si (г) в γ -, δ -, σ - и γ_2 -фазе

При выдержке при температуре 950 °С, превышающей 5 мин., массовая доля δ -фазы непрерывно уменьшается за счет выделения σ - и γ_2 -фаз. Через 300 мин. δ -фаза показывает массовую долю, равную 25,2%, преобразившись почти наполовину, что указывает на более низкую скорость преобразования по сравнению с ТС при температурах 750 и 850 °С (Рис. 9, в). Увеличение времени выдержки приводит к увеличению массовой доли σ - и γ_2 -фаз. При выдержке 180 и 300 мин. средняя массовая доля, равная 11,5% и 21,8% соответственно, регистрируется для σ -фазы, 10,0% и 19,9% для γ_2 -фазы, при этом отмечается самая низкая доля выделившейся σ -фазы и самая высокая доля выделенной γ_2 -фазы по сравнению с образцами после ТС при температурах 750 и 850 °С.

Учитывая, что наибольшая массовая доля σ -фазы выделяется при температуре ТС 850 °С, анализ изменения химического состава выделившихся фаз выполнен с учетом этого показателя.

Анализ изменения содержания Cr, Ni, Mo и Si (Рис. 10) показал, что: химический состав γ -фазы не зависит от времени выдержки, оставаясь почти постоянным; выделение σ - и γ_2 -фаз вызывает обеднение δ -фазы всеми легирующими элементами; в процессе ТС изменяется химический состав выделившихся фаз, и увеличение продолжительности ТС приводит, в основном, к обогащению Cr и Mo и обеднению Ni σ -фазы; обогащению Ni и обеднению Cr и Mo γ_2 -фазы; если продолжительность выдержки достаточно длительна, состав γ_2 -фазы стремится достичь того же состава, что и состав первичной γ -фазы.

при продолжительности выдержки достаточно длительна, состав γ_2 -фазы стремится достичь того же состава, что и состав первичной γ -фазы.

Лабораторные испытания НМ на стойкость против МКК проводили в аттестованной испытательной лаборатории ООО «НИИМонтаж».

При содержании $C > 0,02$ мас. % для достижения стойкости против МКК, НМ необходимо стабилизировать Nb или Ti, т.к. Nb и Ti, являясь сильными карбидообразующими легирующими элементами, соединяясь с углеродом, образуют на границах зерен карбиды типа NbC или TiC, препятствуя образованию карбидов типа $M_{23}C_6$ ($(Cr, Fe, Mo)_{23}C_6$). Это особенно необходимо, когда НМ подвергается нагреву до температур 750...950 °С. Однако, в процессе исследований было установлено, что Ti при наплавке выгорает до 90% и после ТС помимо карбидов типа TiC образуются карбиды типа $M_{23}C_6$ и НМ становится склонным к МКК, чего не происходит с НМ, содержащим более стойкие карбиды типа NbC. Поэтому дальнейшие исследования проводились с литыми прутками системы Fe-Cr-Ni-Mo-Cu-Nb.

Первоначально предполагалось, что Nb полностью связывает углерод в карбиды типа NbC, когда он введен в небольшом количестве. Однако проведенные исследования показали, что если Nb содержится в НМ в количествах меньших, чем это требуется стехиометрическим составом (менее 0,45 мас. %) для образования карбидов NbC (плавка №41, 49 Таблица 2), наряду с карбидами NbC в НМ образуются карбиды $M_{23}C_6$ и НМ становится склонным к МКК. На Рис. 11, а показана микроструктура СЭМ образца плавки №41, где видно, что в некоторых местах, границы раздела фаз растворились. Для изучения причины возникновения МКК был вырезан образец, для исследований методом ПЭМ, на границе сильно растворенной фазы (Рис. 11, а). На Рис. 11, б представлена микроструктура ПЭМ, где видно, что в структуре НМ образовались карбиды $M_{23}C_6$, расположенные на границе раздела фаз δ/γ , которые прорастают в зерна феррита от границы раздела фаз δ/γ . В то же время на границе между зернами γ/γ карбиды $M_{23}C_6$ в микроструктуре ПЭМ не наблюдались (Рис. 11, б), что согласуется с Рис. 11, а. На Рис. 11, в показана микроструктура ПЭМ в светлом поле, а на Рис. 11, г показана дифракция выбранной области (SAED) карбида $M_{23}C_6$ и аустенита.

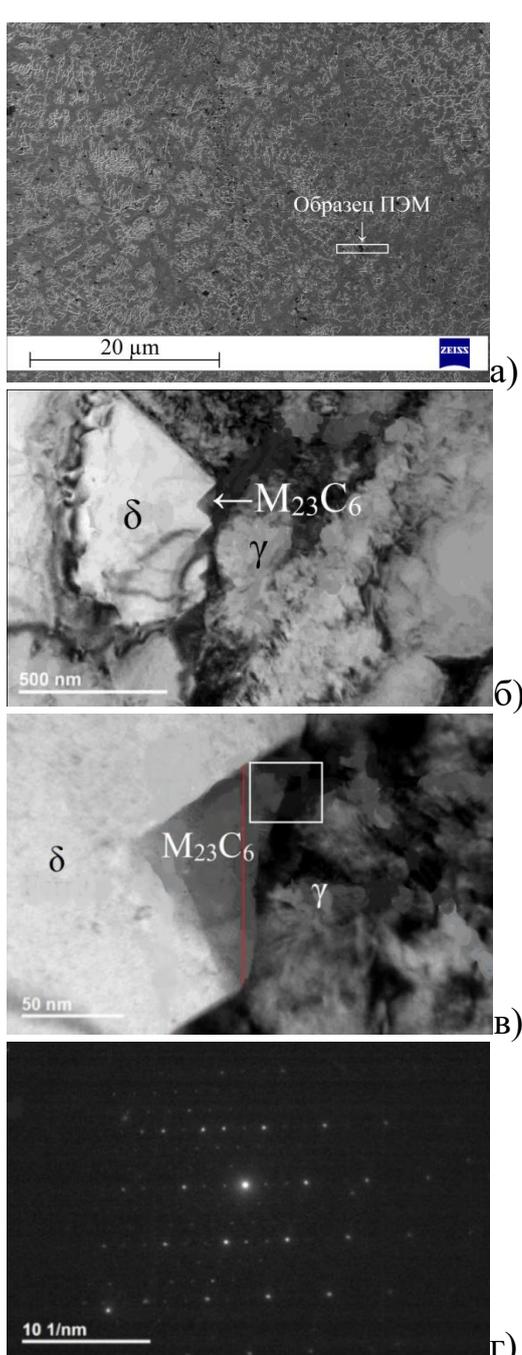


Рис. 11. Микроструктура СЭМ (а) образца плавки №41 после испытаний на МКК; микроструктура ПЭМ (б), показывающая карбид $M_{23}C_6$, зародившийся на границе раздела фаз δ/γ ; микроструктура ПЭМ в светлом поле (в) и дифракция выбранной области карбида $M_{23}C_6$ и аустенита (г)

Изучение микроструктуры ПЭМ (Рис. 11, в) позволило установить, что

карбид $M_{23}C_6$ имеет гранцентрированную кубическую решетку, а ориентационное соотношение равно $(111)_\gamma \parallel (111)_{M_{23}C_6}$ и $[\bar{1}\bar{1}0]_\gamma \parallel [\bar{1}\bar{1}0]_{M_{23}C_6}$. Красная линия на Рис. 11, в представляет собой плоскость (111) в карбиде $M_{23}C_6$. Химический состав карбида $M_{23}C_6$ (мас.%), измеренный с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализа показал, что карбид $M_{23}C_6$ состоит из: Si–0,21; Mn–1,37; Cr–63,77; Ni–1,75; Mo–4,8; Fe–28,1.

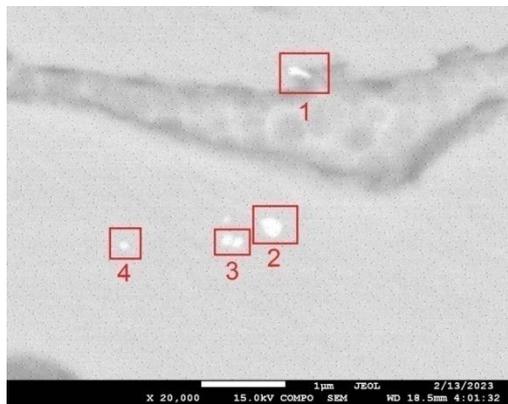


Рис. 12. Микроструктура образцов плавки №53 в режиме обратно-отраженных электронов: 1, 2, 3, 4 – нитриды ниобия (NbN)

Результаты испытаний образцов плавки №53 (Таблица 2) на МКК, где Nb содержится в НМ в количестве большем, чем это требуется стехиометрическим составом (более 0,75 мас.%), показали, что образцы также подвергаются воздействию МКК. Для изучения природы возникновения МКК был проведен анализ микроструктуры в режиме обратно-отраженных электронов (СОМРО) (Рис. 12). Результаты СЭМ показали, что в микроструктуре НМ содержатся нитриды ниобия (NbN). Химический состав NbN, измеренный с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализа, показал следующие значения содержания Nb и N (мас.%) в нитридах ниобия (Рис. 12): 1 – N=9,7, Nb=45,2; 2 – N=10,95, Nb=50,54; 3 – N=9,1, Nb=44,7; 4 – N=10,3, Nb=47,4.

На основании полученных результатов были проведены испытания по установлению отношения Nb/C, чтобы устранить склонность НМ к МКК. Перед испытанием все образцы были подвергнуты ТС при температуре 850 °С с выдержкой 180, 240 и 300 мин., т.к. наилучшие показатели твердости были получены при данных режимах ТС.

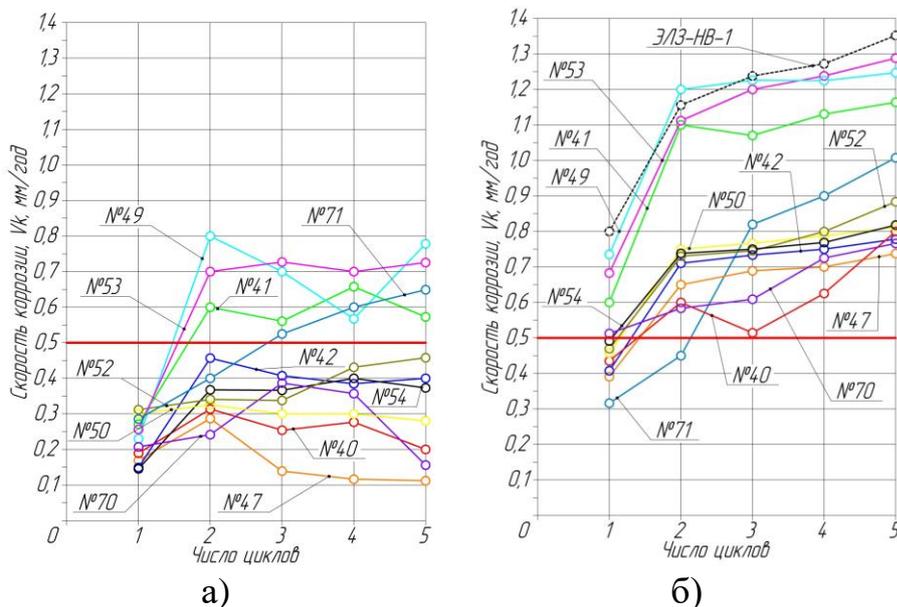


Рис. 13. Изменение скорости коррозии НМ с различным содержанием Nb и C и отношением Nb/C, после ТС с выдержкой 180 мин. (а) и 300 мин. (б), в зависимости от числа циклов

Результаты изменения коррозионной стойкости наплавленных образцов после ТС при температуре 850 °С с выдержкой 180 мин. с различным содержанием Nb и C в зависимости от числа циклов, плавков №40, 42, 47, 50, 52, 54, 70, представленные на Рис. 13, а, показали, что при отношении Nb/C=11...13 (Таблица 2) МКК отсутствует, т.к. скорость коррозии V_k , не превышает 0,5 мм/год. Также на Рис. 13, а показаны результаты наплавленных образцов чувствительных к МКК – плавков №41, 49 в которых отношение

Nb/C менее 11 и плавки №53, 71, где отношение Nb/C составило более 13 (Таблица 2).

Таблица 2.

Содержание Nb и С и отношение Nb/C

№ плавки	40	41	42	47	49	50	52	53	54	70	71
С, мас.%	0,02	0,06	0,03	0,06	0,07	0,04	0,05	0,06	0,04	0,05	0,07
Nb, мас.%	0,25	0,32	0,36	0,66	0,29	0,45	0,62	0,81	0,46	0,65	0,96
Nb/C	12,5	5,3	12	11	4,1	11,2	12,4	13,5	11,5	13	13,7

На Рис. 13, б представлены результаты испытаний НМ против МКК после ТС при температуре 850 °С с выдержкой 300 мин., где видно, что все образцы подвержены МКК, что связано с высокой массовой долей σ - и γ_2 -фаз (более 40% и 10% соответственно). Аналогичные неудовлетворительные результаты демонстрируют наплавленные образцы после ТС с выдержкой 240 мин.

Также на Рис. 13, б представлены результаты испытаний металла, наплавленного электродами марки ЭЛЗ-НВ-1, которые показали неудовлетворительную стойкость против МКК (скорость коррозии V_k составила 1,35 мм/год), в результате формирования неблагоприятной структуры после термической обработки на режимах, указанных в ТУ: σ - и γ_2 -фаза, имеющие повышенную массовую долю и увеличенный размер зерен, а также наличие карбидов типа $M_{23}C_6$ и нитридов хрома (CrN), что и привело к снижению стойкости НМ против МКК.

Таблица 3.

Результаты локального точечного анализа, мас.%

№	С	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Co	Nb	Fe
3	0,39	1,66	1,25	28,87	7,34	2,7	0,87	3,2	0,27	4,18	ост.
4	0,56	0,76	0,9	28,19	9,47	3,2	1,23	2,61	0,26	20,49	ост.
12	0,28	1,53	1,16	30,42	8,68	3,72	0,01	2,36	0,25	0,29	ост.

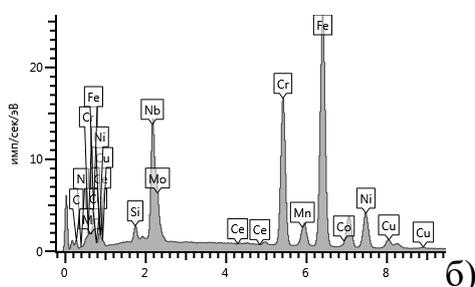
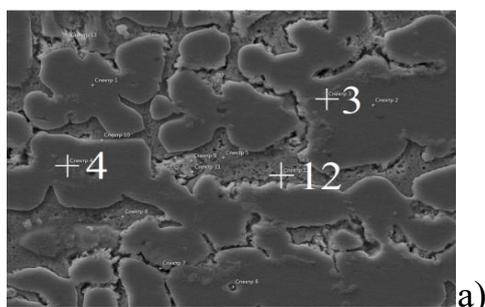


Рис. 14. Микроструктура (а) и результаты спектра 4 локального точечного анализа (б), x2000

Для обоснования выделения карбидов типа NbC на границах зерен был проведен SEM-EDS-анализ, результаты которого представлены на Рис. 14, 15. Из результатов локального точечного анализа (Рис. 14, Таблица 3) видно, что все спектры показывают наличие Nb на границах зерен, а содержание Cr и Mo осталось приблизительно одинаковым. Наибольшее значение содержания Nb показывает спектр 4 (Рис. 14), что подтверждается результатами линейного сканирования (Рис. 15).

Результаты лабораторных испытаний показали, что легирование наплавленных прутков ниобием увеличивает стойкость НМ к МКК за счет образования стойких карбидов типа NbC вследствие более высокого сродства Nb с углеродом, чем с Cr. Следовательно, при добавке Nb карбиды типа $M_{23}C_6$ подавляются и исчезают из структуры НМ. Благодаря этому МКК не воздействует на границы зерен, поскольку Cr и Mo сохраняются в зернах в виде Cr и Mo, а не в виде карбидов типа $M_{23}C_6$. Проведенные эксперименты позволили

установить, что для обеспечения стойкости НМ к МКК массовая доля σ -фазы должна быть не выше 39...40%, а массовая доля γ_2 -фазы должна быть не более 7...10%.

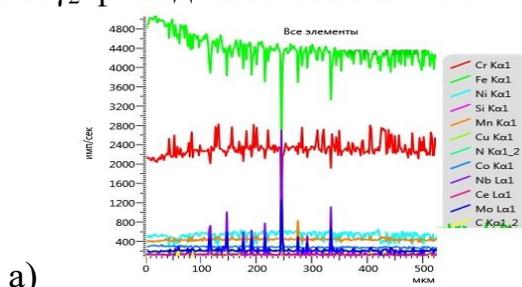
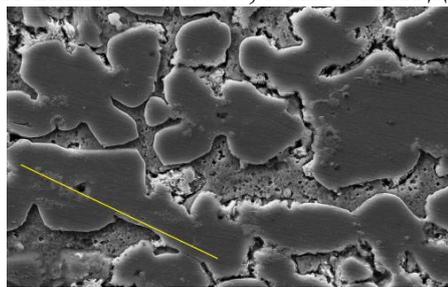


Рис. 15. Микроструктура (а) и результаты SEM-EDS-анализа (б), $\times 2000$

Исследования триботехнических свойств металла, наплавленного разработанными литыми прутками системы Fe-Cr-Ni-Mo-Cu-Nb, проводились после ТС при температурах 750 и 950 °C с выдержкой 300 мин. и 850 °C с выдержкой 180 мин., т.к. при данных режимах НМ не подвержен МКК и имеет высокие показатели твердости. Также были проведены испытания износостойкости НМ электродами марки ЭЛЗ-НВ-1 после термической обработки при температуре 800 °C с выдержкой 300 мин.

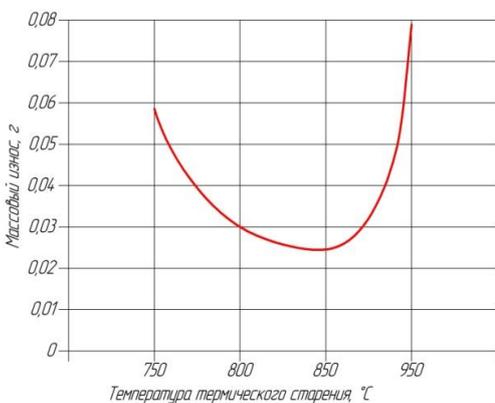
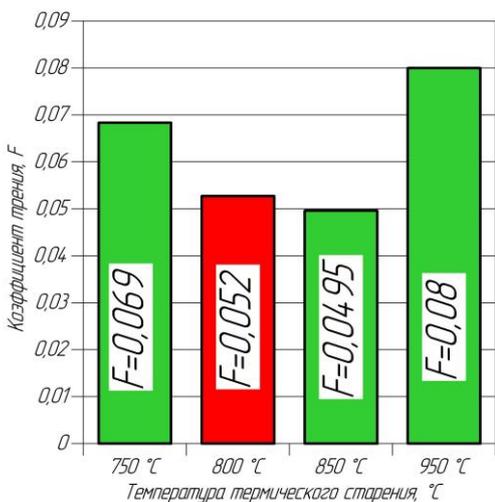


Рис. 16. Изменение коэффициента трения (а) и массового износа (б) в зависимости от температуры ТС

Самый низкий коэффициент трения и массовый износ зарегистрирован у образцов, после ТС при температуре 850 °C, что объясняется их высокой твердостью (47 HRC), вызванной осаждением σ -фазы в количестве 39,2 %, которая упрочняет поверхность и улучшает поверхностное сопротивление НМ. Высокая твердость привела к уменьшению площади контакта скольжения, что в свою очередь уменьшило фрикционный контакт. Среднеарифметические значения изменения коэффициента трения и массового износа в зависимости от температуры ТС приведены на Рис. 16.

В пятой главе представлена технология изготовления деталей химического оборудования на примере седел предохранительных клапанов высокого давления «Böhler Hochdrucktechnik».

Для промышленных испытаний, были изготовлены седла клапанов из стали марки 03X17H14M3, уплотнительные поверхности которых упрочнили наплавкой. Испытания проводили в условиях «плава» карбамида при давлении 20 МПа и температуре 200 °C. Результаты сравнительных

промышленных испытаний показали, что уплотнительные поверхности седел клапанов, наплавленные разработанными прутками, после работы в течение 4320 ч. не имели следов коррозии и не были подвержены износу и задиранью. При этом возможна, дальнейшая эксплуатация предохранительных клапанов для определения реального ресурса уплотнительных поверхностей седел, что подтверждается актом испытаний. Применяемые производителем седла клапанов изготавливаются из стали марки 1.4435 (аналог

03X17H14M3) и подвергаются износу в пределах 1,3...1,5 мм за 1300...1500 ч. работы, в результате трения металл по металлу (седло-тарелка клапана), и не подлежат восстановлению. Детали, упрочненные ручной электродуговой наплавкой электродами марки ЭЛЗ-НВ-1, выходят из строя через 1600...2000 ч. работы, вследствие коррозионного износа, и не подлежат восстановлению.

В приложении представлены: ТУ, справка о внедрении результатов исследования, акт о внедрении научно-технических разработок, акт об использовании результатов диссертационной работы, письмо-отзыв о результатах выполненной НИР, протокол испытаний на МКК, акт испытаний.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Разработан состав литых прутков системы Fe-Cr-Ni-Mo-Cu-Nb для аргонодуговой наплавки, обеспечивающий получение износо- коррозионностойкого НМ при изготовлении и ремонте (восстановлении) деталей химического оборудования.

2. Разработана литейная оснастка для изготовления прутков Ø4 и 5 мм и установка по изготовлению наплавочных прутков, позволяющая получать прутки Ø3, 4 и 5 мм, соответствующие требованиям ГОСТ 21449-75.

3. Изучено влияние температуры всасывания расплавленного металла в интервале 1470...1620 °С и разрежения в ресивере от 20 до 90 кПа на заполняемость сплавом системы Fe-Cr-Ni-Mo-Cu-Nb кварцевых трубок с внутренним Ø3, 4 и 5 мм. Установлены оптимальные режимы заполнения кварцевых трубок расплавленным металлом, позволяющие изготавливать литые наплавочные прутки необходимой геометрии без поверхностных и внутренних дефектов.

4. По результатам визуально-измерительного контроля, химического и металлографического анализа, опробованных режимов наплавки были рекомендованы режимы наплавки, обеспечивающие устойчивое горение дуги, плавный переход от основного металла к НМ и обеспечивающие качественное формирование слоев НМ при минимальной глубине проплавления основного.

5. Установлены зависимости влияния ТС на твердость и износостойкость НМ. Определены и научно обоснованы оптимальные режимы ТС: нагрев до температуры 850 °С с печью, выдержка 180 мин., охлаждение на воздухе. Установлена и экспериментально подтверждена положительная роль ТС по данному режиму на повышение твердости, и износостойкости НМ, это достигается за счет выделения σ -фазы. Твердость, привносимая осаждением σ -фазы, снижает пластическую деформацию подповерхностной микроструктуры, уменьшая тем самым потерю НМ с поверхности.

6. Выявлено, что осаждение σ -фазы имеет самую высокую кинетику при температуре ТС 850 °С по сравнению с ТС при температурах 750 и 950 °С. При этой температуре достигается максимальная массовая доля σ -фазы при выдержке 5, 20, 30, 60, 120, 180, 240 и 300 мин. Анализ γ_2 -фазы показал, что γ_2 -фаза обладает непрерывным увеличением кинетики с повышением температуры, при этом максимальная массовая доля γ_2 -фазы регистрируются после ТС при температуре 950 °С, по сравнению с ТС, проводимым при температурах 750 и 850 °С. Анализ изменения химического состава всех исследованных фаз показал, что увеличение времени выдержки при ТС приводит к изменениям химического состава, а именно к обогащению Cr и Mo и обеднению Ni σ -фазы и обогащению Ni и обеднению Cr и Mo γ_2 -фазы.

7. Установлено, что максимальное сопротивление НМ к МКК достигается при отношении Nb/C=11...13 с формированием на границах зерен стойких карбидов типа

NbC, препятствуя образованию карбидов типа $M_{23}C_6$ или нитридов ниобия.

8. Установлено, что для обеспечения стойкости НМ к МКК массовая доля σ - и γ_2 -фазы должны быть 39...40% и 7...10% соответственно.

9. Технология изготовления деталей химического оборудования и задействованный в ней оригинальный состав наплавочных прутков апробированы и внедрены на предприятии ООО «ГидроМашСервис». Применение разработанных наплавочных материалов позволяет увеличить срок службы седел предохранительных клапанов высокого давления в 2,0...2,5 раза.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Пломодьяло Р.Л., Назарько А.С., Штоколов С.С. Влияние термической обработки на структуру и свойства покрытий, полученных наплавкой литыми прутками // Сварка и диагностика. 2021. № 1. С. 37-40. (0,5 п.л./0,4 п.л.).

2. Пломодьяло Р.Л., Назарько А.С., Штоколов С.С. Исследование горячего растрескивания и кристаллизации наплавленного металла, полученного литыми прутками // Сварка и диагностика. 2021. № 5. С. 51-56. (0,75 п.л./0,6 п.л.).

3. Пломодьяло Р.Л., Назарько А.С., Штоколов С.С. Влияние режимов термического старения на фазовые и структурные превращения в наплавленном металле, полученном литыми прутками // Сварка и диагностика. 2022. № 1. С. 56-60. (0,625 п.л./0,5 п.л.).

4. Пломодьяло Р.Л., Назарько А.С., Штоколов С.С. Влияние режимов термического старения на триботехнические и коррозионные свойства наплавленного металла, полученного литыми прутками // Сварка и диагностика. 2022. №2. С. 58-63. (0,75 п.л./0,6 п.л.).

5. Пломодьяло Р.Л., Назарько А.С., Штоколов С.С. Исследование технологических параметров изготовления литых наплавочных прутков методом вакуумного всасывания расплавленного металла и режимов наплавки // Сварка и диагностика. 2023. №2. С. 52-57. (0,75 п.л./0,6 п.л.).

6. Nazarko A., Plomodualo R. Optimization of cast rods' composition for corrosion-resistant facing of sealing surfaces of clamp seal urea service valves // Materials Today: Proceedings. 2021. p. 1669-1671. (0,375 п.л./0,3 п.л.).

7. Коррозионно-износостойкие наплавочные материалы для деталей насосов и запорной арматуры (применение, свойства и способы их наплавки) / Назарько А.С. [и др.] // Механика, оборудование, материалы и технологии: материалы Международной научно-практической конференции. 2019. С. 218-223. (0,3125 п.л./0,25 п.л.).

8. Технические требования, предъявляемые к наплавочным литым пруткам / Назарько А.С. [и др.] // Механика, оборудование, материалы и технологии: материалы Международной научно-практической конференции. 2021. С. 227-233. (0,4375 п.л./0,35 п.л.).

9. Nazarko A.S., Plomodualo R.L. Optimization of Deposited Coating Chemical Composition during Operation in Urea Medium // MATEC Web of Conferences. 2021. p. 02001. (0,3125 п.л./0,25 п.л.).

10. Патент РФ № 2705273, 07.11.2019. Состав для наплавки детали // Патент России № 2705273. 2018. Бюл. № 31. / Назарько А.С. [и др.] (0,3125 п.л./0,25 п.л.).

11. Патент РФ № 2801506, 09.08.2023. Литейная оснастка по изготовлению прутков для аргонодуговой наплавки // Патент России № 2801506. 2023. Бюл. № 22. / Назарько А.С. [и др.] (0,6875 п.л./0,55 п.л.).

12. Патент РФ № 2801507, 09.08.2023. Установка по изготовлению прутков для аргонодуговой наплавки // Патент России № 2801507. 2023. Бюл. № 22. / Назарько А.С. [и др.] (0,4375 п.л./0,35 п.л.).