

УДК 669.014

А.А. Александров, В.Я. Дашевский

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В АЛЮМИНАТСОДЕРЖАЩИХ РАСПЛАВАХ Ni – Co И Ni – Co – Cr* **

Сплавы систем Ni – Co и Ni – Co – Cr широко применяются в современной технике [1, 2]. Одной из вредных примесей в этих сплавах является кислород, который находится в металле как в растворенном виде, так и в виде неметаллических включений. Присутствие кислорода приводит к снижению физико-механических свойств сплавов. При производстве сплавов Ni – Co и Ni – Co – Cr часто в качестве раскислителя используют алюминий. Для практики производства такого рода сплавов представляет значительный интерес изучение влияния алюминия на растворимость кислорода в этих сплавах.

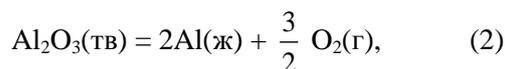
Для расплавов системы Ni – Co – Cr из всего многообразия их составов можно выделить три наиболее часто встречающихся состава основы сплавов: Ni – 15 % Co – 10 % Cr, Ni – 20 % Co – 15 % Cr и Ni – 40 % Co – 10 % Cr. Рассмотрим термодинамику процесса раскисления этих сплавов алюминием. Наличие данных о термодинамике растворов кислорода в жидких никеле и кобальте [3 – 6] позволяет оценить влияние алюминия на растворимость кислорода в расплавах систем Ni – Co и Ni – Co – Cr.

Реакция раскисления расплавов системы Ni – Co алюминием

$$Al_2O_3(тв) = 2[Al] + 3[O], \quad (1)$$

$$K_{Al} = \frac{([\%Al]f_{Al})^2 ([\%O]f_O)^3}{a_{Al_2O_3}}$$

может быть представлена как сумма реакций



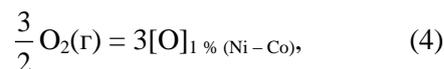
$$\Delta G_{(2)}^\circ = 1\,687\,908 - 325,15T, \text{ Дж/моль [6];}$$

*Из материалов конференции «Металлургия-2017»

**Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-60138 мол_а_дк.

$$2Al(ж) = 2[Al]_{1\% (Ni-Co)}, \quad (3)$$

$$\Delta G_{(3)}^\circ = 2RT \ln \left(\frac{\gamma_{Al(Ni-Co)}^\circ M_{Ni-Co}}{M_{Al} 100} \right);$$



$$\Delta G_{(4)}^\circ = 3RT \ln \left(\frac{\gamma_{O(Ni-Co)}^\circ M_{Ni-Co}}{M_O 100} \right),$$

где $\gamma_{i(Ni-Co)}^\circ$ – коэффициент активности компонента i в расплаве при бесконечном разбавлении; M_i – молекулярная масса компонента i .

Молекулярная масса расплавов системы Ni – Co рассчитана по формуле $M_{Ni-Co} = M_{Ni}X_{Ni} + M_{Co}X_{Co}$ [7], а коэффициенты активности $\gamma_{Al(Ni-Co)}^\circ$ и $\gamma_{O(Ni-Co)}^\circ$ – по уравнению [8]

$$\ln \gamma_{i(Ni-Co)}^\circ = X_{Ni} \ln \gamma_{i(Ni)}^\circ + X_{Co} \ln \gamma_{i(Co)}^\circ + X_{Ni} X_{Co} [X_{Co} (\ln \gamma_{i(Co)}^\circ - \ln \gamma_{i(Ni)}^\circ + \epsilon_{i(Co)}^{Ni}) + X_{Ni} (\ln \gamma_{i(Ni)}^\circ - \ln \gamma_{i(Co)}^\circ + \epsilon_{i(Ni)}^{Co})].$$

Рассчитанные значения константы равновесия реакции (1), значения коэффициентов активности γ_{Al}° и γ_O° для никеля и кобальта и рассчитанные для никель-кобальтовых сплавов при 1873 К приведены в таблице. В расчетах коэффициентов активности $\gamma_{Al(Ni-Co)}^\circ$ и $\gamma_{O(Ni-Co)}^\circ$ использовали следующие значения параметров взаимодействия $\epsilon_{Al(Ni)}^{Co} = 0,90$ [9]; $\epsilon_{O(Ni)}^{Co} = -1,4$ [4]; $\epsilon_{Al(Co)}^{Ni} = -0,12$ [10]; $\epsilon_{O(Co)}^{Ni} = -0,25$ [5].

Концентрация кислорода в расплаве, равновесная с заданным содержанием алюминия, может быть рассчитана по уравнению

$$\lg [\%O]_{Al} = \frac{1}{3} \lg K_{Al} + \frac{1}{3} \lg a_{Al_2O_3} - \frac{2}{3} \lg [\%Al] - \left[\frac{2}{3} e_{Al(Ni-Co)}^{Al} + e_{O(Ni-Co)}^{Al} \right] [\%Al] - \left[e_{O(Ni-Co)}^O + \frac{2}{3} e_{Al(Ni-Co)}^O \right] [\%O]. \quad (5)$$

Оксид Al_2O_3 при 1873 К – твердый ($T_{пл} = 2323$ К), поэтому $a_{Al_2O_3} = 1$. Величину [%O] в правой

части уравнения (5) можно выразить через отношение $(K_{Al}/[\% Al]^2 f_{Al}^2 f_{O}^3)^{1/3}$.

Значения констант равновесия реакций (1) и (7), коэффициентов активности и параметров взаимодействия для расплавов систем Ni – Co и Ni – Co – Cr при 1873 К

Параметр	Значение параметра при содержании кобальта, %				
	0	15	20	40	100
M_{Ni-Co}	58,69	58,726	58,738	58,787	58,933
X_{Ni}	1	0,851	0,801	0,601	0
X_{Co}	0	0,149	0,199	0,399	1
lgK_{Al}	-13,739	-13,726	-13,775	-14,166	-15,501
lgK_{Cr} [7]	-7,753	-7,577	-7,522	-7,326	-7,029
γ_{Al}°	$2,2 \cdot 10^{-4}$ [3]	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	0,005 [5]
γ_{O}°	0,337 [4]	0,276	0,259	0,208	0,161 [5]
e_{Al}^{Al}	0,085 [3]	0,084	0,083	0,081	0,076 [5]
e_{O}^{Al}	-1,47 [3]	-1,497	-1,506	-1,542	-1,65 [6]
e_{Al}^{O}	-2,482 [3]	-2,527	-2,542	-2,603	-2,786 [6]
e_{O}^{O}	0 [4]	0	0	0	0 [5]
e_{Cr}^{Cr}	0,0083 [4]	0,0071	0,0067	0,0050	0 [6]
e_{O}^{Cr}	-0,15 [7]	-0,138	-0,134	-0,118	-0,07 [5]
e_{Cr}^{O}	-0,50 [7]	-0,461	-0,448	-0,397	-0,24 [5]
r_{O}^{Cr}	$2,415 \cdot 10^{-3}$ [7]	$2,057 \cdot 10^{-3}$	$1,937 \cdot 10^{-3}$	$1,457 \cdot 10^{-3}$	0 [5]
e_{Al}^{Cr}	0,0233 [9]	0,0236	0,0237	0,0241	0,0253 [10]
e_{Cr}^{Al}	0,0408 [9]	0,0414	0,0416	0,0424	0,0447 [10]

При [%O] $\rightarrow 0$ $f_O \rightarrow 1$. В связи с малостью величины [%O] можно принять $(K_{Al}/[\% Al]^2 f_{Al}^2 f_{O}^3)^{1/3} \approx (K_{Al}/[\% Al]^2 f_{Al}^2)^{1/3}$. Такая замена не вносит заметной погрешности в расчеты [6]. В этом случае уравнение (5) примет вид

$$lg[\%O]_{Al} = \frac{1}{3}lgK_{Al} - \frac{2}{3}lg[\%Al] - \left[\frac{2}{3}e_{Al(Ni-Co)}^{Al} + e_{O(Ni-Co)}^{Al} \right] [\%Al] - \left[e_{O(Ni-Co)}^O + \frac{2}{3}e_{Al(Ni-Co)}^O \right] \times (K_{(1)}/[\% Al]^2 f_{Al}^2)^{1/3}. \quad (6)$$

Равновесные концентрации кислорода в расплавах системы Ni – Co при раскислении алюминием рассчитывали по уравнению (6). Используемые в расчетах величины параметров взаимодействия $e_{Al(Ni-Co)}^{Al}$, $e_{O(Ni-Co)}^{Al}$, $e_{Al(Ni-Co)}^O$ и $e_{O(Ni-Co)}^O$ (см. таблицу) определяли по уравнению $\varepsilon_{i(Ni-Co)}^j = \varepsilon_{i(Ni)}^j X_{Ni} + \varepsilon_{i(Co)}^j X_{Co}$ [7].

Рассчитанные зависимости равновесной концентрации кислорода от содержания алюминия в расплавах системы Ni – Co приведены ниже:

для сплава Ni – 15 % Co

$$lg[\%O]_{Al} = -4,575 - \frac{2}{3}lg[\%Al] + 1,441[\%Al] + 4,481 \cdot 10^{-5}/[\%Al]^{2/3};$$

для сплава Ni – 20 % Co

$$lg[\%O]_{Al} = -4,592 - \frac{2}{3}lg[\%Al] + 1,450[\%Al] + 4,339 \cdot 10^{-5}/[\%Al]^{2/3};$$

для сплава Ni – 40 % Co

$$lg[\%O]_{Al} = -4,722 - \frac{2}{3}lg[\%Al] + 1,487[\%Al] + 3,292 \cdot 10^{-5}/[\%Al]^{2/3}.$$

Зависимости равновесной концентрации кислорода от содержания алюминия в расплавах Ni – Co при 1873 К приведены на рисунке.

Раскислительная способность алюминия по мере увеличения содержания кобальта возрастает.

В расплавах системы Ni – Co – Cr при содержании хрома выше 0,01 – 0,16 % (в зависимости от содержания кобальта) продуктом реакции взаимодействия хрома с кислородом, содержащимся в расплаве, является оксид Cr₂O₃ [7]

$$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{тв}) = 2[\text{Cr}] + 3[\text{O}], \quad (7)$$

$$K_{\text{Cr}} = \frac{([\% \text{Cr}] f_{\text{Cr}})^2 ([\% \text{O}] f_{\text{O}})^3}{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}.$$

Концентрация кислорода, равновесная с заданным содержанием хрома в расплаве, для реакции (7) может быть рассчитана по уравнению [7]

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Cr}} = \frac{1}{3} \lg K_{\text{Cr}} + \frac{1}{3} \lg a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Cr}] -$$

$$- \left[\frac{2}{3} e_{\text{Cr}(\text{Ni-Co})}^{\text{Cr}} + e_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^{\text{Cr}} \right] [\% \text{Cr}] -$$

$$- \left[e_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^{\text{O}} + \frac{2}{3} e_{\text{Cr}(\text{Ni-Co})}^{\text{O}} \right] \times$$

$$\times \left(K_{\text{Cr}} / [\% \text{Cr}]^2 f_{\text{Cr}}^2 \right)^{1/3} -$$

$$- r_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^{\text{Cr}} [\% \text{Cr}]^2. \quad (8)$$

При раскислении расплавов Ni – 15 % Co – 10 % Cr, Ni – 20 % Co – 15 % Cr и Ni – 40 % Co – 10 % Cr алюминием при весьма низких его содержаниях, когда хром является более сильным раскислителем, концентрацию кислорода,

равновесную с заданным содержанием хрома и алюминия, можно рассчитать по уравнению

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Cr+Al}} = \lg[\% \text{O}]_{\text{Cr}} -$$

$$- \left[\frac{2}{3} e_{\text{Cr}(\text{Ni-Co})}^{\text{Al}} + e_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^{\text{Al}} \right] [\% \text{Al}]. \quad (9)$$

С учетом значений параметров взаимодействия уравнение (9) примет вид:

для сплава Ni – 15 % Co – 10 % Cr

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Cr+Al}} = -2,064 + 1,469[\% \text{Al}]; \quad (9a)$$

для сплава Ni – 20 % Co – 15 % Cr

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Cr+Al}} = -1,782 + 1,478[\% \text{Al}]; \quad (9б)$$

для сплава Ni – 40 % Co – 10 % Cr

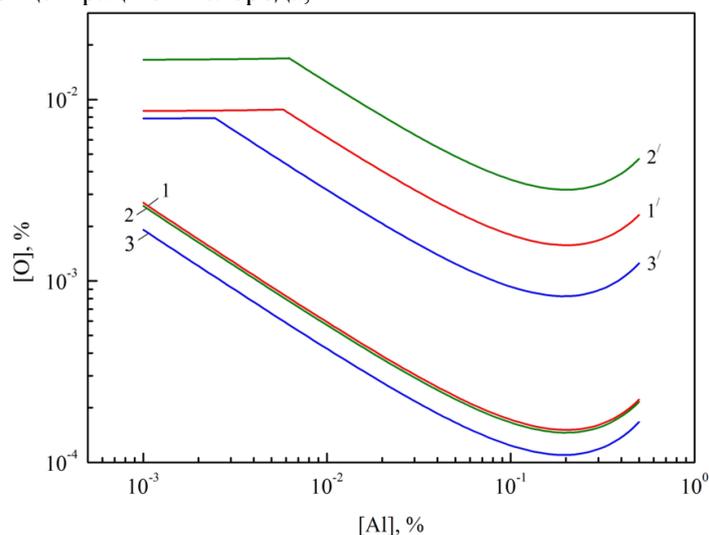
$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Cr+Al}} = -2,106 + 1,513[\% \text{Al}]. \quad (9в)$$

При более высоких содержаниях алюминия в расплаве, когда уже он является более сильным раскислителем, его взаимодействие с кислородом описывается реакцией (1). Концентрацию кислорода, равновесную с заданным содержанием алюминия и хрома, можно рассчитать по уравнению

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Al+Cr}} = \frac{1}{3} \lg K_{\text{Al}} - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Al}] -$$

$$- \left[\frac{2}{3} e_{\text{Al}(\text{Ni-Co})}^{\text{Al}} + e_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^{\text{Al}} \right] [\% \text{Al}] -$$

$$- \left[\frac{2}{3} e_{\text{Al}(\text{Ni-Co})}^{\text{Cr}} + e_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^{\text{Cr}} \right] [\% \text{Cr}] -$$



Зависимость концентрации кислорода от содержания алюминия в расплавах Ni – 15 % Co (1), Ni – 20 % Co (2), Ni – 40 % Co (3) и Ni – 15 % Co – 10 % Cr (1'), Ni – 20 % Co – 15 % Cr (2'), Ni – 40 % Co – 10 % Cr (3') при 1873 К

$$-\left[\frac{2}{3}e_{\text{Al}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{O}} + e_{\text{O}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{O}}\right] \times \left(K_{\text{Al}} / [\% \text{Al}]^2 f_{\text{Al}}^2\right)^{1/3} - r_{\text{O}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{Cr}} [\% \text{Cr}]^2. \quad (10)$$

С учетом величины константы равновесия реакций раскисления алюминием и параметров взаимодействия (см. таблицу) уравнение (10) примет вид:

для сплава Ni – 15 % Co – 10 % Cr

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Al+Cr}} = -3,557 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Al}] + 1,441[\% \text{Al}] + \frac{4,481 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Al}]^{2/3}}; \quad (10a)$$

для сплава Ni – 20 % Co – 15 % Cr

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Al+Cr}} = -3,253 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Al}] + 1,450[\% \text{Al}] + \frac{4,339 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Al}]^{2/3}}; \quad (10б)$$

для сплава Ni – 40 % Co – 10 % Cr

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Al+Cr}} = -3,847 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Al}] + 1,487[\% \text{Al}] + \frac{3,292 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Al}]^{2/3}}. \quad (10в)$$

Решая совместно уравнения (9) и (10), можно определить содержание алюминия $[\% \text{Al}]^*$, при котором происходит смена механизма реакции раскисления. При решении уравнений в первом приближении пренебрегаем членами, содержащими параметры взаимодействия, в связи с их малостью. Тогда получаем следующие значения:

Сплав	$[\% \text{Al}]^*$
Ni – 15 % Co – 10 % Cr	0,0058
Ni – 20 % Co – 15 % Cr	0,0062
Ni – 40 % Co – 10 % Cr	0,0024

Рассчитанные по уравнениям (9а – 9в) и (10а – 10в) равновесные концентрации кислорода в расплавах Ni – 15 % Co – 10 % Cr, Ni – 20 % Co – 15 % Cr и Ni – 40 % Co – 10 % Cr при 1873 К приведены на рисунке в сравнении с данными о растворимости кислорода в расплавах системы Ni – Co. Алюминий при весьма малых содержаниях практически не влияет на концентрацию кислорода в расплаве. Дальнейшее повышение содержания алюминия приводит к весьма существенному снижению концентрации кислорода в расплаве.

Поскольку хром при высоком его содержании значительно снижает активность кислорода в расплаве и в гораздо меньшей степени повышает активность алюминия (см. таблицу), то в сплавах Ni – 15 % Co – 10 % Cr, Ni – 20 % Co – 15 % Cr и Ni – 40 % Co – 10 % Cr раскислительная способность алюминия существенно ниже, чем в сплавах Ni – 15 % Co, Ni – 20 % Co и Ni – 40 % Co.

Кривые растворимости кислорода в расплавах Ni – Co и Ni – Co – Cr, содержащих алюминий, проходят через минимум (см. рисунок). Дальнейшие присадки алюминия приводят к увеличению концентрации кислорода в расплаве.

Содержания алюминия, которым соответствуют минимальные концентрации кислорода, могут быть определены по уравнению [7]

$$[\% \text{Al}]' = -\frac{1}{2,3} \cdot \frac{2}{(2e_{\text{Al}}^{\text{Al}} + 3e_{\text{O}}^{\text{Al}})}. \quad (11)$$

Ниже приведены рассчитанные по уравнению (11) значения содержаний алюминия в точках минимума и соответствующие им минимальные концентрации кислорода:

Co, %	15	20	40
$[\% \text{Al}]'$	0,201	0,200	0,195
$[\% \text{O}]_{\text{Al}}^{\text{мин}}$	$1,51 \cdot 10^{-4}$	$1,46 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$
$[\% \text{O}]_{\text{Al+Cr}}^{\text{мин}}$	$1,57 \cdot 10^{-3}$	$3,19 \cdot 10^{-3}$	$8,26 \cdot 10^{-4}$

Таким образом из приведенных данных видно, что содержание алюминия в точках минимума незначительно снижается при увеличении содержания кобальта.

Выводы. В расплавах системы Ni – Co алюминий характеризуется весьма высоким сродством к кислороду. Раскислительная способность алюминия по мере увеличения содержания кобальта возрастает. В расплавах системы Ni – Co – Cr алюминий при весьма малых содержаниях практически не влияет на концентрацию кислорода в расплаве, дальнейшее повышение содержания алюминия приводит к весьма существенному снижению концентрации кислорода в расплаве. Полученные результаты позволяют заключить, что использование алюминия в качестве раскислителя при производстве сплавов систем Ni – Co и Ni – Co – Cr позволит получить конечный металл с весьма низкой концентрацией кислорода. Определены содержания алюминия $[\% \text{Al}]^*$, при которых происходит смена механизма ре-

акции раскисления расплавов Ni – 15 % Co – 10 % Cr, Ni – 20 % Co – 15 % Cr и Ni – 40 % Co – 10 % Cr. Кривые растворимости кислорода в расплавах Ni – Co и Ni – Co – Cr, содержащих алюминий, проходят через минимум, положение которого смещается в сторону более низких содержаний алюминия по мере увеличения содержания кобальта в расплаве. Дальнейшие присадки алюминия приводят к возрастанию концентрации кислорода в расплаве.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Логунов А.В., Шмотин Ю.А. Современные жаропрочные никелевые сплавы для дисковых газовых турбин. – М.: Наука и технологии, 2013. – 264 с.
2. Прецизионные сплавы. Справочник / Под ред. Б.В. Молотилова, 2 изд. – М.: Металлургия, 1983. – 439 с.
3. Ishii F., Ban-ya S. Equilibrium between Aluminum and Oxygen in Liquid Nickel and Nickel-Iron Alloy // *Tetsu to Hagane*. 1995. Vol. 81. No. 1. P. 22 – 27.
4. Sigworth G.K., Elliott J.F., Vaughn G., Geiger G.H. The Thermodynamics of Dilute Liquid Nickel Alloys // *Metallurgical Soc. CIM*. 1977. Annual Volume. P. 104 – 110.
5. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys // *Canadian Metallurgical quarterly*. 1976. Vol. 15. No 2. P. 123 – 127.
6. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
7. Александров А.А., Дашевский В.Я. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Ni – Co, содержащих хром // *Металлы*. 2016. № 4. С. 71 – 78.
8. Frohberg M.G., Wang M. Thermodynamic properties of sulphur in liquid copper-antimony alloys at 1473 K // *Z. Metallkd*. 1990. Vol. 81. H. 7. S. 513 – 518.
9. Белянчиков Л.Н. Универсальная методика пересчета значений параметров взаимодействия элементов с одной основы сплава на другую на базе теории квазирегулярных растворов. Ч. II. Оценка параметров взаимодействия элементов в никелевых сплавах // *Электрометаллургия*. 2009. № 2. С. 29 – 38.
10. Белянчиков Л.Н. Оценка параметров взаимодействия, коэффициентов активности и теплот растворения элементов в сплавах на основе кобальта методом пересчета с их значений в сплавах железа // *Электрометаллургия*. 2009. № 4. С. 16 – 22.

© 2017 г. А.А. Александров,
В.Я. Дашевский
Поступила 30 ноября 2017 г.

УДК 621.785.54

Е.Н. Сафонов

Нижнетагильский технологический институт (филиал) УрФУ

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЛОКАЛЬНОЙ ЗОНЫ УПРОЧНЕНИЯ ПРИ ПЛАЗМЕННОЙ ЗАКАЛКЕ ЗАЭВТЕКТОИДНЫХ СТАЛЕЙ*

Заэвтектоидные стали, потенциально обладающие повышенными твердостью и износостойкостью при контактном нагружении, обычно применяются в термически упрочненном состоянии (закалка с отпуском) для обеспечения необходимой прочности. Такая термообработка не позволяет реализовать максимальную твердость рабочей поверхности деталей и сопровождается соответствующим уменьшением их эксплуатационного ресурса. Решение этой проблемы, особенно актуальной для массивных изделий типа прокатных валков, возможно при использовании термического упрочнения рабочих поверхностей, например плазменной закалкой [1]. При этом физико-химическое состояние и свойства материала во внутренних слоях изделия не изменяются, обеспечивая заданную конструктивную прочность. Поверхностное упрочнение таких изделий позволяет увеличить их износостойкость и срок службы за счет благоприятного сочетания высокой твердости поверхностного рабочего слоя с достаточно прочной сердцевиной, структура и свойства которой формируются на предшествующих этапах производства.

При нагреве поверхности детали плазменной дугой прямого действия основные характеристики термического цикла следующие: максимальная температура, время пребывания данной точки выше температуры точки A_{c1} , скорости нагрева и охлаждения определяются сочетанием параметров режима обработки и взаимозависимы. Например, с увеличением скорости перемещения дуги при прочих равных условиях понижаются максимальная температура цикла, время пребывания нагреваемого объема в аустенитной области и увеличивается скорость охлаждения. Увеличение мощности дуги, напротив, сопровождается ростом максимальной температуры, глубины прогрева, времени пребывания нагреваемого объема в температурном интервале существования аустенита, но, одновременно, увеличивается

размер зерна аустенита с соответствующим повышением точки M_n (температуры начала мартенситного превращения), возможно снижение скорости охлаждения.

Выявление закономерностей формирования размеров, структурно-фазового состава и свойств термообработанного воздействием плазменной дуги слоя, а также влияния на эти показатели технологических режимов процесса возможно на основе анализа результатов экспериментальных исследований.

Цель настоящей работы – определение рациональных параметров режима поверхностной плазменной закалки сталей 9ХС (0,88 % С), У10 (1,03 % С) и 170ХНМ (1,65 % С) на основе исследования структуры и свойств локальной зоны упрочнения.

Обработку образцов из предварительно отожженных сталей с исходной перлитно-цементитной структурой осуществляли дугой прямой полярности в аргоне. Диапазон изменения параметров режима: ток плазменной дуги 130 – 300 А, скорость ее перемещения 1 – 5 см/с. Напряжение на дуге составляло 21 – 23 В. Сочетания параметров режима вы-

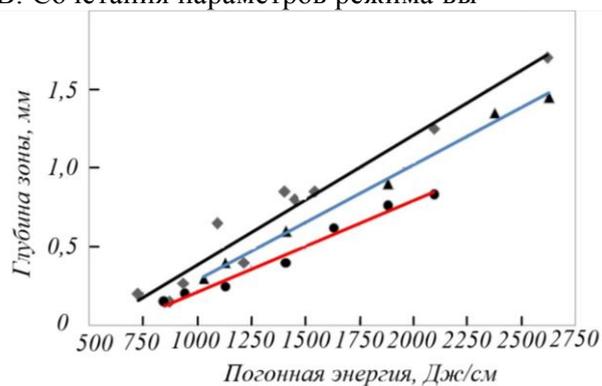


Рис. 1. Влияние погонной энергии (q) дуги на глубину (h) зоны плазменной закалки заэвтектоидных сталей:

▲ – 9ХС; ■ – У10; ● – 170ХНМ

бирали с учетом обеспечения максимальных производительности процесса, глубины и ширины зоны закалки при отсутствии макроплавления поверхности.

*Из материалов конференции «Металлургия-2017»

Геометрические размеры (глубину и ширину), структуру и микротвердость локальной зоны упрочнения изучали на поперечных микрошлифах. Использовали оптические микроскопы Neophot-2, Zeiss Observer D1m (увеличение 50 – 1000) и программное обеспечение Thixomet PRO. Измерение микротвердости пирамидой Виккерса под нагрузкой 1,962 Н (200 г) проводили на твердомере Future-Tech 300 и ПМТ-3 под нагрузкой 0,784 Н (80 г) в сечениях с максимальной глубиной зоны упрочнения. Фазовый анализ поверхностного слоя проводили с использованием рентгеновских дифрактометров ДРОН-1, ДРОН-3 в Fe и Co K α -излучениях.

В результате проведенных исследований установлено, что с увеличением тока плазменной дуги глубина, ширина и твердость локальной зоны упрочнения возрастают. Увеличение скорости перемещения дуги при фиксированном значении тока сопровождается снижением этих показателей, что объясняется уменьшением погонной энергии процесса тепловложения.

Таким образом, определяющее влияние на геометрические размеры локальной зоны плазменной закалки, характеристики температурного поля и термического цикла процесса термообработки оказывает величина удельного теплового потока через поверхность (погонной энергии, представляющей отношение эффективной тепловой мощности дуги к скорости ее поступательного перемещения).

Зависимости глубины локальной зоны плазменной закалки исследованных сталей от погонной энергии дуги в изученном диапазоне параметров режима представлены на рис. 1. С увеличением погонной энергии дуги глубина зоны плазменной закалки возрастает для всех исследованных сталей, однако с увеличением содержания углерода этот рост замедляется, что можно связать с соответствующим уменьшением

теплопроводности. Необходимо отметить, что для стали 170ХНМ погонная энергия порядка двух тысяч Дж/см близка к предельной, поскольку дальнейшее ее увеличение сопровождается макроплавлением поверхности.

На рис. 2 представлены зависимости изменения микротвердости по глубине закаленной зоны исследованных сталей при различных значениях погонной энергии. Можно отметить, что фазовые превращения, протекающие в поверхностном слое при плазменной обработке, позволяют эффективно увеличить микротвердость всех исследованных сталей в зоне термического влияния. Так, для закаленного дугой с погонной энергией 2618 Дж/см поверхностного слоя стали 9ХС характерно наличие остаточного аустенита (до 43 %), игольчатого мартенсита пластинчатой морфологии (до 51 %) с дисперсностью 5 – 15 мкм и до 6 % карбидной фазы. Начиная с глубины примерно 0,5 мм (для центрального сечения) содержание остаточного аустенита понижается, карбидной фазы увеличивается, а в структуре наряду с мартенситом появляется троостит с межпластинчатым расстоянием 0,1 – 0,15 мкм. Микротвердость этой зоны уменьшается в соответствии с объемным соотношением присутствующих фаз. На глубине 1,3 – 1,5 мм троостит постепенно замещается сорбитом с межпластинчатым расстоянием 0,3 – 0,5 мкм и пластинчатым перлитом. На глубине 1,7 мм и далее влияние поверхностного нагрева не прослеживается, структура представлена перлитом и вторичным цементитом с характерной для нее микротвердостью (рис 3). Для других режимов обработки общие закономерности формирования структурно-фазового состояния зоны упрочнения сохраняются с соответствующим уменьшением протяженности участков однородной структуры и изменением соотношения структурных составляющих.

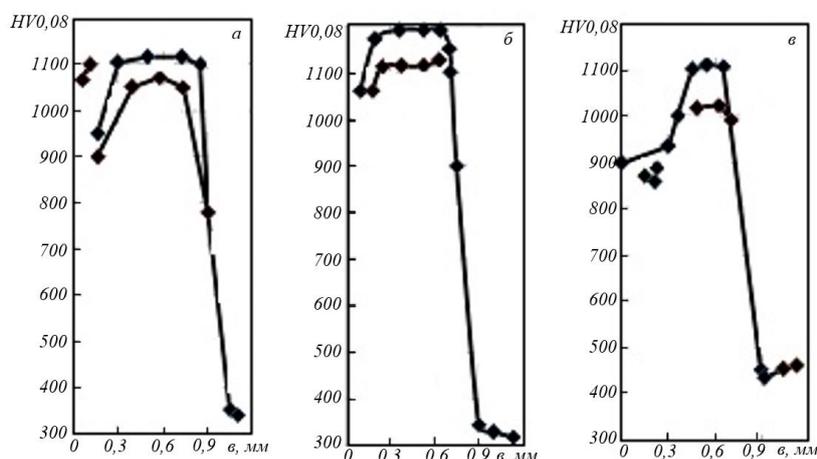


Рис. 2. Изменение микротвердости (HV 0,08) по глубине (z) зоны плазменной закалки сталей

9ХС (а), У10 (б), 170ХНМ (в) при погонной энергии дуги 2094 Дж/см (а, в) и 2375 Дж/см (б)

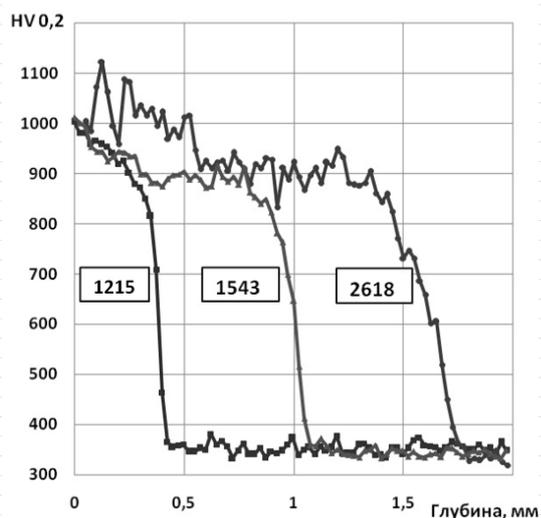


Рис. 3. Изменение микротвердости по глубине локальной зоны плазменной закалки стали 9ХС при различных значениях погонной энергии дуги

На рис. 4 показано влияние погонной энергии плазменной дуги на соотношение показателей структурных составляющих в поверхностном слое локальной зоны закалки стали У10. Фазовый анализ поверхностного слоя показал, что на линиях γ -фазы наблюдается асимметрия со стороны больших углов отражения, что свидетельствует о незавершенности процессов гомогенизации аустенита при нагреве. Кроме того, величина определенного методом экстраполяции истинного параметра решетки аустенита для всех режимов выше, чем соответствующая общему содержанию углерода в стали (примерно 1 %). Количество углерода в аустените, рассчитанное по этим параметрам, зависит от погонной энергии термообработки и изменяется в пределах 1,3 – 1,6 %. Это свидетельствует о том, что полной гомогенизации аустенита по

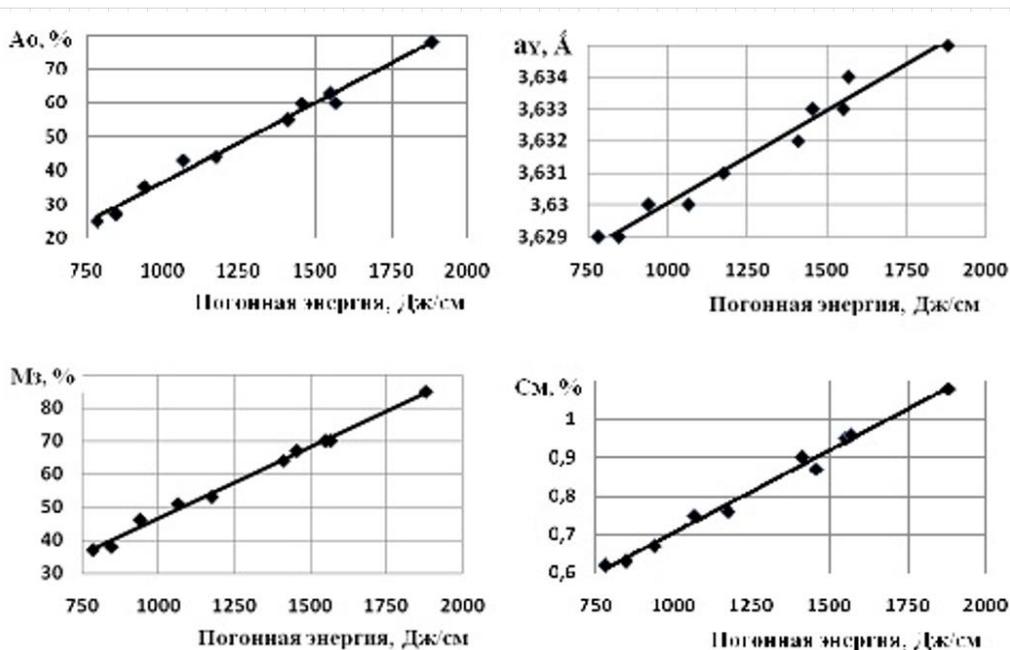


Рис. 4. Влияние погонной энергии дуги при плазменной закалке стали У10 на объемную долю остаточного аустенита в поверхностном слое (A_0 , %), параметр решетки аустенита (a_γ , Å), объемную долю мартенсита закалки в составе α -фазы (M_α , %), концентрацию углерода в мартенсите закалки (C_m , %).

углероду даже в поверхностном, наиболее нагретом дугой слое в диапазоне исследованных параметров режима не происходит.

Поскольку отражений от цементита на дифрактограммах не отмечено, логично предположить, что локальное обогащение аустенита углеродом происходит за счет его растворения, а температурно-временные условия диффузии при этом недостаточны для полного выравнивания концентрации углерода. Так как обогащенный углеродом аустенит имеет повышенную устойчивость против распада при охлаждении, в по-

верхностном слое образцов, обработанных при рассматриваемом сочетании параметров режима, фиксируется высокая (до 78 %) концентрация остаточного аустенита. В диапазоне малых значений погонной энергии дуги содержание остаточного аустенита не превышает 30 %.

В ходе рентгеноструктурного анализа стали У10 отмечено смещение дифракционных линий α -фазы в сторону меньших углов отражения, что свидетельствует о присутствии α -твердого раствора, обогащенного углеродом. Экспериментально установлено, что плазменная обра-

ботка стали У10 при повышенных значениях погонной энергии дуги позволяет зафиксировать мартенсит с содержанием углерода более 1 %, причем максимальное количество высокоуглеродистого мартенсита, рассчитанное при графическом разделении мартенситного мультиплета, составило 85 % от общего количества α -фазы. При начальных значениях исследованного диапазона погонной энергии концентрация углерода в мартенсите не превышает 0,6 – 0,7 %, а количество высокоуглеродистого мартенсита в составе α -фазы уменьшается примерно до 40 % (рис. 4). Таким образом, с увеличением погонной энергии плазменной закалки в заэвтектоидных сталях увеличивается степень растворения избыточного цементита, аустенит насыщается углеродом, что ведет к образованию значительной доли остаточного аустенита совместно с углеродистым тетрагональным мартенситом повышенной твердости при охлаждении.

Увеличение тепловложения с ростом погонной энергии дуги при плазменной закалке способствует достижению более высоких температур нагрева поверхности и увеличению времени ее пребывания в области температур выше A_{c1} . В то же время более мягкое влияние параметров обработки с увеличением концентрации углерода в заэвтектоидных сталях объясняется наличием структурно-свободного цементита (например, количество карбидной фазы в стали 170ХНМ достигает 15 – 20 %). Поскольку карбиды обладают пониженной по сравнению со сталью теплопроводностью, чем больше содержание карбидной фазы, тем выше энергозатраты для формирования термообработанного слоя определенной глубины.

Рассматривая влияние погонной энергии дуги на структурно-фазовый состав и твердость зоны упрочнения, необходимо учитывать, что при нагреве заэвтектоидных сталей выше температуры фазового перехода средняя концентрация углерода в аустените возрастает от 0,8 % за счет растворения карбидных фаз. Устойчивость аустенита при этом увеличивается.

Здесь необходимо отметить, что механизм и кинетика аустенитного превращения при быстрым нагреве, характерном для плазменной закалки, до настоящего времени подробно не исследованы. Известно несколько гипотез механизма аустенитизации, проанализированных в работе [2], но при любом механизме образуется аустенит, неоднородный по углероду [3, 4], и эта неоднородность при быстром охлаждении наследуется продуктами его превращения. В результате, после охлаждения в тонком (примерно до 0,3 мм) поверхностном слое фиксируется высокоуглеродистая аустенитно-

мартенситная структура, микротвердость которой изменяется в пределах от 850 до 1200 HV 0,08 в зависимости от соотношения присутствующих фаз и морфологии мартенсита (рис 2). И в том, и в другом случаях степень завершенности перераспределения углерода, которая контролируется температурно-временными показателями термического цикла обработки и зависит от исходной структуры стали, может существенно различаться. Это, в свою очередь, определяет значительное разнообразие структурных состояний зоны термического влияния, фиксируемых после обработки. Например, известно, что твердость мартенсита эффективно возрастает при увеличении в нем концентрации углерода до 0,6 %, далее увеличение твердости замедляется. Поэтому режим обработки заэвтектоидной стали должен обеспечить степень растворения карбидов, достаточную для получения мартенсита с такой концентрацией. Дальнейший рост тепловложения и растворение карбидной фазы увеличивают долю остаточного аустенита. Следовательно, для заэвтектоидных сталей при обработке на максимальную твердость поверхности предпочтительны режимы с тепловложением, обеспечивающим необходимую степень насыщения аустенита углеродом из растворяющейся карбидной фазы.

При режимах с минимальным из исследованных тепловложением в поверхностном слое заэвтектоидных сталей формируется преимущественно мартенситная структура, содержащая до 30 % остаточного аустенита, концентрация углерода в мартенсите составляет примерно 0,65 %, а доля высокоуглеродистого мартенсита в составе α -фазы не превышает 30 %. Твердость поверхности с такой структурой достигает 1000 HV 0,2 и постепенно уменьшается по глубине.

Увеличение тепловложения сопровождается формированием в поверхностном слое исследованных сталей повышенной (до 78 %) доли высокоуглеродистого содержащего примерно 1,5 % С остаточного аустенита, увеличением концентрации углерода в мартенсите (свыше 1 %) и ростом объемной доли высокоуглеродистого мартенсита в составе α -фазы. Такая структура, представляющая собой композицию твердых составляющих (мартенсита и карбидов в менее твердом остаточном аустените), характеризуется значительным разбросом микротвердости (рис. 3), потенциально нестабильна после охлаждения и обладает повышенным запасом износостойкости. Мартенситное превращение остаточного аустенита, протекающее в процессе контактно-ударного или абразивного взаимодействия с изнашивающей средой, обеспечивает не только

повышение твердости, но и частичную диссипацию энергии разрушения в сочетании с релаксацией напряжений при образовании кристаллов мартенсита деформации. Износостойкость рабочих поверхностей деталей в процессе такой трансформации структуры многократно возрастает.

Таким образом, изменяя погонную энергию дуги с помощью целенаправленного выбора параметров режима плазменной закалки заэвтектоидной стали, можно сформировать поверхностный слой, обладающий дисперсной мартенситно-аустенитно-карбидной структурой с переменным содержанием составляющих фаз. При повышенном содержании углеродистого мартенсита и карбидов твердость такого слоя будет максимальной для данного состава стали, а поверхность будет обладать повышенной износостойкостью в условиях работы инструмента деформации, контактного трения качения и скольжения. В случае, если преобладающей фазой в составе этого слоя является высокоуглеродистый остаточный аустенит, твердость поверхности будет ниже, однако в соответствующих условиях эксплуатации можно реализовать механизм превращения аустенита в мартенсит деформации с повышением износостойкости.

Выводы. Исследовано влияние погонной энергии процесса плазменной закалки заэвтектоидных сталей на структуру и свойства (глубина и твердость) локальной зоны упрочнения. Показано, что по глубине зоны формируется градиентная структура с закономерно изменяющимися дисперсностью и микротвердостью составляющих. Структурно-фазовое состояние этой зоны обеспечивает плавный переход механических свойств от закаленного слоя к основному металлу. В поверхностном слое зоны упрочнения формируется дисперсная мартен-

ситно-аустенитно-карбидная структура с переменным в зависимости от режима обработки содержанием составляющих, далее по глубине концентрация остаточного аустенита и мартенсита уменьшается, в структуре появляется троостит, который постепенно замещается сорбитом. Глубже располагается перлитно-цементитная структура сталей, не претерпевшая фазовых превращений в результате термического воздействия. На основании результатов исследований установлены закономерности, позволяющие целенаправленно управлять структурным состоянием и технологическими свойствами зоны упрочнения исследованных сталей, добиваясь их оптимального соотношения для различных условий изнашивания.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Балановский А.Е. Основные вопросы теории плазменного поверхностного упрочнения металлов (Обзор, часть первая) // Упрочняющие технологии и покрытия. 2015. № 12. С. 18 – 30.
2. Дьяченко С.С. Образование аустенита в железоуглеродистых сплавах. – М.: Metallurgia, 1982. – 128 с.
3. Christian J.W. The theory of transformations in metals and alloys. – Oxford: Pergamon Press, 2002. – 617 p.
4. Shtansky D.V., Naka K., Onomori Y. Perlite to austenite transformation in an Fe – 2,6 Cr – 1 C alloy // Acta mater. 1999. Vol. 47. No. 9. P. 2619 – 2632.

© 2017 г. Е.И. Сафонов
Поступила 27 ноября 2017 г.