

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого  
Институт металлургии, машиностроения и транспорта  
Кафедра «Технологии и исследование материалов»

Работа допущена к защите  
Заведующий кафедрой  
В.Н. Цеменко

« \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

## **ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА МАГИСТРА**

### **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ СВАРОЧНЫХ ПРОВОЛОК, УПРОЧНЕННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДОВ, ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СВОЙСТВ СВАРНОГО ШВА.**

по направлению 22.04.01 Материаловедение и технологии материалов  
по образовательной программе  
22.04.01\_09 Новые функциональные наноматериалы, технологии их получе-  
ния и обработки

Выполнил

студент гр.23346/2

Ф.А. Петухов

Руководитель

Профессор

О.В. Толочко

Санкт-Петербург

2018

## **РЕФЕРАТ**

На 82 с., 25 рисунков, 3 таблицы.

### **ПРОИЗВОДСТВО СВАРОЧНЫХ ПРОВОЛОК, ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ЗОНЫ СВАРНОГО ШВА, СИНТЕЗ КОМПОЗИ- ЦИОННЫХ ПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗО – ОКСИД АЛИМИНИЯ**

В данной работе изложен процесс производства сварных порошковых проволок с наполнением композитными порошками железо – оксид алюминия, и последующие исследования наплавки полученных проволок на подложку из стали марки S335(аналог 17Г1С) методом аргонодуговой сварки. Проведен процесс синтеза порошков железо – оксид алюминия. Произведен анализ изменения свойств сварного соединения при использовании полученной сварной проволоки.

## **THE ABSTRACT**

At 82 pages., 25 pictures, 3 tables.

### **WELDED WIRE PRODUCTION, INVESTIGATION OF WELDING SE- QUENCE MICRO-STRUCTURE, SYNTHESIS OF IRON-OXIDE ALIMI- NUM COMPOSITE POWDER**

In the given work, describe the production of welded powdered wires filled with iron-alumina composite powders, and subsequent investigations of surfacing the obtained wires onto a substrate of S335 steel by the argon-arc welding method. The synthesis of iron-alumina powders iron-alumina. An analysis is made of the change in the properties of the welded joint using the resulting welded wire.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
1. Современное состояние вопроса производства и применения порошковых сварочных проволок, упрочненных наночастицами оксидов, для повышения свойств сварного шва.....	6
1.1. Сварка. Основные понятия. ....	6
1.1.1. Классификация сварки металлов 7	6
1.1.2. Виды проволок для сварки, порошковая проволока .....	10
1.2. Свойства сварного шва.....	12
1.3. Технологии получения порошковых сварных проволок .....	33
1.4. Влияние наночастиц оксидов на свойства сварного шва.....	38
1.5. Производство сварочных электродов .....	42
2. Материалы и методика эксперимента.....	45
2.1. Материалы. ....	45
2.2. Синтез порошков.....	46
2.2.1. Получение порошков методом распылительной сушки .....	46
2.2.2. Метод термохимического синтеза композиционных порошков железо-оксид алюминия. ....	48
2.3. Приготовления наполненных проволок .....	50
2.4. Получение сварных швов.....	51
2.5. Методы исследования .....	52
2.5.1. Дифференциальный термический анализ.....	52
2.5.2. Рентгенофазовый анализ. ....	56
2.5.3. Растровая электронная микроскопия .....	59
3. Результаты эксперимента.....	62
3.1. Синтез композиционных порошков железо-оксид алюминия. ....	62
3.1.1. Получение порошков методом распылительной сушки. ....	62
3.1.2. Термическая обработка с целью получения оксидного порошка.....	63
3.1.3. Восстановление оксидного порошка .....	65
3.2. Получение и исследование свойств сварных швов. ....	67
3.3. Обсуждение результатов.....	70
Общие выводы .....	72
Литература.....	73

## ВВЕДЕНИЕ

Добавление дисперсных оксидных частиц в ферритные стали значительно улучшает их механические свойства при повышенных температурах [1], поскольку при высоких температурах субмикронные оксидные частицы препятствуют движению дислокаций и росту зерен [1-3]. На сегодняшний день в научной литературе широко обсуждаются диспергированные стали в качестве материалов для реакторов и газовых турбин, работающих до 700°C [1,4].

С другой стороны, известно, что присутствие оксидных частиц в сварочном бассейне часто оказывает благотворное влияние на структуру сварного шва и на конечные свойства сварных изделий [5-10]. Например, в работах [5-7] показано, что введение наночастиц оксида титана в электродное покрытие позволило модифицировать структуру и улучшить свойства сварного соединения. В другом исследовании, введение 1,2 мас.% циркония позволило увеличить прочность низкоуглеродистые стальные соединения примерно на 37% [8].

Часто увеличение прочности и ударной вязкости при отрицательных температурах связано с наличием игольчатого феррита (ИФ) в структуре сварного шва [8-9]. Считается, что образование ИФ связано с наличием неметаллических включений [11-12]. Согласно литературным данным [7-12] образование ИФ может быть инициировано оксидами, такими как диоксид титана, диоксид циркония и другие, например, авторы [9], путем введения небольших добавок оксида титана, полученных сварных швов со структурой игольчатого феррита.

Возможные причины образования игольчатого феррита в присутствии неметаллических включений подробно обсуждались в работах Г.Бадешиа, С.С.Бабу и Р. Сонома и обобщены в [11]. Авторы показывают возможные механизмы инициирования игольчатого феррита в присутствии оксидных частиц и заключают, что существует много возможностей (зарождение при согласовании кристаллической решетки, стимуляция роста феррита тепловыми деформациями при охлаждении), которые позволяют сделать неметаллическую фазу гетерогенной областью для зарождения феррита. Фактически, неметаллические включения имеют тенденцию состоять из множества кристаллических и аморфных фаз, так что становится трудно идентифицировать специфический компонент и механизм, ответственный за инициирование игольчатого феррита в каждом случае. В [13] было высказано предположение, что при определенных условиях все включения оксидов должны инициировать образование ИФ.

В целом, несмотря на то, что различные типы неметаллических включений уже исследованы, преобладает противоречивая информация об оксиде алюминия [14]. Оксид алюминия успешно используется для диспергирующего упрочнения материалов на основе меди, никеля и железа, хотя он активно не используется в качестве модификатора структуры сварных соединений, несмотря на хорошее соответствие кристаллических решеток феррита и гамма-оксида алюминия [11]. Поэтому целью этой работы было проведение дополнительных исследований влияния частиц оксида алюминия на структуру и свойства сварного шва.

Задачи для достижения поставленной цели: получить несколько порошкообразных смесей железа с оксидом алюминия, с различным процентом содержания последнего; изготовить из полученных образцов порошковую сварочную проволоку; исследовать сварные швы, полученные путем наплавки сварочной порошковой проволоки на металлическую подложку методом аргонодуговой сварки.

# **1. Современное состояние вопроса производства и применения порошковых сварочных проволок, упрочненных наночастицами оксидов, для повышения свойств сварного шва.**

## **1.1. Сварка. Основные понятия.**

Сварка — это процесс получения неразъемных соединений посредством установления межатомных связей между свариваемыми частями при их местном или общем нагреве или пластическом деформировании, или совместном действии того и другого.[15]

Существует большой перечень разнообразных источников энергии при сварке, от электрического тока и дуги, до трения, лазерного излучения и газового пламени. С развитием технологий уже несколько десятилетий как можно проводить сварку различных конструкций далеко за пределами специализированных предприятий и лабораторных условий. Теперь этот процесс доступен в гараже, в воде и даже в вакууме.

Но до сих пор остаются актуальными вопросы по улучшению свойств сварных соединения, с целью достичь прочности схожей с цельными конструкциями. При этом новые разработки не должны усложнять процесса сварки изделий, что позволит проводить их успешное внедрение в промышленность и монтажную сферу.

### 1.1.1. Классификация сварки металлов

В настоящее время различают более 150 видов и способов сварочных процессов. Существуют различные классификации этих процессов[16].

Согласно ГОСТ 19521-74, сварка металлов классифицируется по трем основным признакам: физическим, техническим и технологическим.

Форма энергии, используемой для получения сварного соединения, относится к физическому признаку сварки. Она определяет так же класс сварки. Их имеется три: термический, термохимический и механический.

Термический класс: виды сварки, осуществляемые плавлением с использованием тепловой энергии — газовая, электродуговая, электронно-лучевая, лазерная и др.

Термомеханический класс: виды сварки, осуществляемые с использованием тепловой энергии и давления — контактная, диффузионная, газо- и дугопрессовая, кузнечная и др.

Механический класс: виды сварки, осуществляемые с использованием механической энергии — холодная, трением, ультразвуковую, взрывом и др.

Способ защиты металла при сварке и степень механизации процесса относятся к техническим признакам.

Классификация по технологическим признакам устанавливается для каждого вида сварки отдельно (по виду электрода, роду сварочного тока и т. д.).

Термический класс сварки объединяет виды сварки, которые производятся путем местного плавления металла. В зависимости от различных способов, характера источников нагрева и расплавления свариваемых кромок деталей, данный класс можно разделить на следующие основные виды:

- газовая сварка;
- электрическая дуговая сварка;
- электрошлаковая сварка;
- электронно-лучевая сварка;
- плазменная сварка;
- лазерная сварка;
- термитная сварка.

При использовании сварки термического класса соединение свариваемых деталей осуществляется за счет плавления их кромок в месте стыка. Область плавления металлов называется – сварочной ванной. После отвода источника тепла металл сварочной ванны кристаллизуется и образуется сварной шов, соединяющий свариваемые части. Сварка – сложный и быстропротекающий физико-химический процесс образования соединения материалов.

В технических признаках выделяют несколько видов сварки: ручную, механизированную (полуавтоматическую), автоматическую.

Ручная сварка производится оператором (сварщиком) с помощью инструмента вручную, без применения механизмов.

Механизированная сварка выполняется оператором при помощи устройства (машины или механизма), подающего электродную проволоку в зону сварки.

Автоматическая же сварка осуществляется без участия человека. При этом механизмируются операции по получению сварного шва по заданной программе.

По способу защиты металла различают: сварку в воздухе, в вакууме, в среде защитных газов, под слоем флюса, в пене и т.п.

Общая схема методов сварки плавления может быть представлена рядом последовательных стадий состояния металла в зоне сварки:



1 – элементы собраны под сварку и закреплены в необходимом положении относительно друг друга. Между элементами остается зазор. В зоне стыка полностью отсутствуют химические связи;

2 – на поверхность металла в зоне стыка воздействуют мощным концентрированным потоком тепловой энергии  $Q$ . Подведенный тепловой поток нагревает кромки материала выше температуры плавления. Расплавленный металл обеих кромок сливается, образуется общая ванночка из жидкого металла (сварочная ванна). Ванночка удерживается на частично оплавленных кромках. Зазор между заготовками исчезает. Химические связи в жидком металле близки к химическим связям твердого тела, поэтому эту стадию принято называть образованием физического контакта;

3 – при прекращении теплового воздействия на кромки свариваемых элементов (выключение источника тепла или перемещение его вдоль кромок) зона сварки охлаждается за счет передачи теплоты вглубь свариваемых элементов и в окружающую среду. Происходит кристаллизация сварочной ванны с образованием литой структуры шва, т.е. создание химических связей по сечению свариваемого соединения. Частично оплавленные зерна основного металла на границе сварочной ванны являются основанием для «пристройки» атомов из жидкости для кристаллизации шва.

### 1.1.2. Виды проволок для сварки, порошковая проволока

Для облегчения сварочного процесса и повышения эффективности его результата, при сварке тугоплавких металлов используются различные присадки, в том числе и сварочная проволока.

Сварка с ее помощью дает возможность не использовать хрупкие электроды. Ее применение оправдано при дуговой сварке, автоматической или полуавтоматической. Выступая гибким электродом, в горячем виде она может стать и металлической наплавкой.

Основные виды сварочной проволоки – сплошного сечения, порошковая, активированная.

Сварочная проволока сплошного сечения применяется для полуавтоматической и автоматической сварки, а также для изготовления электродов и присадочных прутков.

Порошковая сварочная проволока представляет собой трубчатую проволоку, заполненную порошкообразным наполнителем. Отношение массы порошка к массе металлической оболочки составляет от 15 до 40%. Так же может применяться для изготовления электродов.

Активированная сварочная проволока, как и порошковая, имеет в своем составе порошкообразные добавки. Однако их количество значительно меньше и составляет 5–7% от общей массы проволоки. Небольшое количество порошкообразных активирующих добавок позволяет запрессовать их в проволоку сплошного сечения в виде тонких фитилей, используя специальную технологию. Наибольшее распространение получили проволоки с введением активирующих добавок в центральный канал.

Строение порошковой проволоки позволяет ей обеспечить параметры, недоступные для обычной проволоки сплошного сечения. Во многих условиях, например, при вертикальной сварке на подъем или в нижнем положении, работе с оцинкованной сталью или другими видами трудносвариваемой стали порошковая проволока оказывается намного производительнее и эффективнее.[17]

Хотя процесс сварки проволокой сплошного сечения в среде защитных газов (MIG/MAG) по-прежнему очень популярен, это простой и эффективный процесс для многих задач, но он имеет свои ограничения и недостатки. Например, данный процесс имеет низкую скорость при сварке в сложных пространственных положениях. В таком случае она возможна методом переноса металла короткими замыканиями, который ограничен многими сварочными кодексами из-за большого риска недостаточного сплавления, или импульсным переносом, для которого требуется специализированный источник питания и чистая рабочая поверхность.

Возможность добавлять различные вещества в состав проволоки позволяет подстраивать ее характеристики под конкретные задачи. Шлакообразующие вещества позволяют защитить сварочную ванну от воздействия окружающего воздуха, обеспечить ей опору и придать шву нужную форму. Железный порошок увеличивает производительность наплавки. Легирующие элементы позволяют образовать низколегированное наплавление или улучшить механические свойства. Раскислители и флюсующие добавки служат для улучшения свойств наплавленного металла.

Конструкция порошковой проволоки может быть разной – простой трубчатой, с различными загибами оболочки, двухслойной. Основные виды конструкций порошковых проволок приведены на рис.1.1.

Рис.1.1. Виды сечений порошковой проволоки.

Загибы используются для придания проволоке жесткости и предотвращения высыпания порошка при ее сдавливании подающими роликами сварочного полуавтомата.

Газозащитная порошковая проволока (FCAW-G) впервые была выпущена на рынок в 1957 году. Самозащитная порошковая проволока (FCAW-S) появилась несколько позднее, около 1961 года.

Составляющие сердечника газозащитных проволок позволили достигнуть параметров, невозможных для сплошной проволоки. Так как газовая защита обеспечивается газом из внешнего источника, составляющие сердечника можно подобрать так, чтобы максимально улучшить тот или иной параметр сварки, например, добиться стабильного струйного переноса металла при использовании 100% CO<sub>2</sub> или в два раза увеличить скорость сварки в вертикальном положении.

Самозащитные проволоки, напротив, сами обеспечивают газовую защиту. Составляющие сердечника включают газообразующие и шлакообразующие вещества, а также соединения для улучшения состава сварочной ванны. Главное преимущество самозащитной порошковой проволоки заключается в ее простоте. Ее можно использовать под открытым небом даже при сильном ветре, причем без необходимости в дополнительном газовом оборудовании.

## **1.2. Свойства сварного шва**

Свойства сварных соединений отличаются от свойств основного металла, так как они формируются под влиянием весьма многочисленных факторов. Это исходный основной металл, сварочные материалы, воздействие источников энергии, сложные процессы плавления и кристаллизации металла в процессе сварки, взаимодействие его с окружающими жидкими и газовыми компонентами, структурные превращения при воздействии изменяющихся температур, случайное возникновение разного рода несовершенностей и другие. Ввиду большого числа факторов, свойства сварных соединений могут изменяться в крайне широких пределах.

Свойства сварных соединений оценивают в ряде случаев теми же характеристиками или критериями, что и однородный основной металл, но при этом в них вкладывают иное содержание. Например, распространенной характеристикой прочности является временное сопротивление. Можно говорить о временном сопротивлении металла шва или металла околошовной зоны, если образцы взяты достаточно малыми, чтобы содержать в себе относительно однородный по свойствам металл. Временное сопротивление сварного соединения, напротив, следует определять на достаточно крупных образцах, которые бы включали в себя все типичные зоны сварного соединения и обеспечивали такое взаимодействие их между собой, которое характерно для работы сварного соединения в конструкции. Такая характеристика, как предел текучести сварного соединения, в большинстве случаев вообще не может быть определена, так как, во-первых, из-за неоднородности механических свойств пластические деформации возникают, не по всей длине образца одновременно, во-вторых, пластические деформации неравномерны в поперечном сечении образца из-за эффекта контактного упрочнения, в-третьих, натуральное сварное соединение с неснятым усилением создает концентрацию напряжений и даже может иметь собственные напряжения, что в принципе делает поле напряжений в образце неоднородным. Предел выносливости сварного соединения следует определять для практических целей также на достаточно крупных образцах, содержащих в себе все особенности сварного соединения, в том числе и остаточные напряжения, хотя последнему условию часто трудно удовлетворить из-за необходимости увеличения размеров образца [18]

Таким образом, механические свойства сварных соединений — это их способность сопротивляться деформированию и разрушению под воздействием внешних и собственных механических сил в условиях характерной для сварных соединений концентрации напряжений, неоднородности свойств и собственных напряжений.

Сварное соединение, выполненное сваркой плавлением, включает сварной шов, образующийся в результате кристаллизации сварочной ванны; зону сплавления, в которой металл при нагреве находился в твердом жидком состоянии, зону термического влияния, где металл в твердом состоянии подвергался тепловому влиянию, вызывающему изменение структуры и свойств.

Сварной шов характеризуется литой структурой первичной кристаллизации, тип которой зависит от условий кристаллизации шва. При сварке плавлением, согласно теории гетерогенного зародышеобразования, хорошее смачивание подложки расплавом способствует образованию центров кристаллизации, поскольку подложка содержит частично расплавленные зерна основного металла. В зависимости от формы и расположения кристаллитов затвердевшего металла различают равноосную, столбчатую и дендритную структуру. При равноосной структуре зерна обычно не имеют определенной ориентации. Такая структура характерна для металла шва при его довольно быстром охлаждении, а столбчатая и дендритная структура — для швов при медленном охлаждении.

Направление роста кристаллов связано с интенсивностью отвода теплоты от ванны жидкого металла. Кристаллы растут перпендикулярно к границе сплавления в направлении, противоположном потоку тепла. Существуют различные классификации сварочных макроструктур, наблюдаемых в процессах сварки плавлением. Практически все макроструктуры характеризуются наличием столбчатой зоны, которая может дополняться центральной зоной равноосных зерен.

Несмотря на то что расплав металла при сварке находится в турбулентном движении, существует неподвижный слой жидкого металла по краям ванны. Эта область характеризуется свойствами, отличными от свойств большей части сваренного металла, и может являться местом возникновения микротрещин, а также повышенной коррозионной чувствительности.

Зона термического влияния (ЗТВ) — область металла, примыкающая к сварному шву, в пределах которой вследствие теплового воздействия источника нагрева протекают фазовые и структурные превращения без оплавления. ЗТВ, как правило, имеет отличную от основного металла микроструктуру.

В ЗТВ выделяют околошовную зону (ОШЗ). Она располагается непосредственно у сварного шва и содержит крупные, в том числе оплавленные, зерна.

Поверхность сплавления отделяет металл шва с литой структурой от ЗТВ, имеющей структуру проката, литую или рекристаллизованную структуру. На металлографических шлифах сварного соединения она при небольших увеличениях наблюдается как линия или граница сплавления (ЛС).

Зона сплавления (ЗС) — это зона сварного соединения, где происходит сплавление наплавленного и основного металла. Распределение элементов по ширине ЗС определяется процессами перемешивания наплавленного и основного металла, диффузионного перераспределения элементов между твердой и жидкой фазами, а также в твердой фазе на стадии охлаждения.

Рис.1.2. Зоны сварного соединения: 1 - сварной шов, 2 - зона сплавления, 3 - зона термического влияния, 4 - зона основного металла.

При сварке металл в зоне термического влияния на границе литой зоны нагревается до температуры солидуса, в результате чего возможно оплавление сегрегационных зон, включений с низкой температурой плавления.



Основной металл не претерпевает изменений при сварке, однако превращения в ЗТВ зависят от его структуры, определяемой способом обработки металла (прокатка, литье,ковка, деформирование в холодном состоянии) и последующей термической обработкой (отжиг, нормализация, закалка с отпуском, закалка со старением и т.п.).

В зоне термического влияния металл подвержен неоднородному термоциклированию, в результате которого формируются структуры, характеризующиеся различными размерами зерен; степенью распада твердого раствора, коагуляции частиц избыточной фазы и рекристаллизацией при сварке деформированного металла.

Анализ разрушений сварных конструкций показывает, что многие из них происходят по околошовной зоне. Это объясняется тем, что сварной шов обычно более мощный, чем основной металл, а переходная зона ослаблена.

Зона термического влияния для различных видов сварки (дуговой, плазменной и электрошлаковой) имеет неоднородную структуру и значительные остаточные напряжения. Резкие изменения температуры в околошовной зоне приводят к существенным пластическим деформациям.

Сварка с помощью импульсных и модулированных источников сварочного тока позволяет уменьшить зону термического влияния, улучшить структуру металла шва, снизить количество дефектов.

На прочность сварного соединения влияют трещины, которые могут образовываться из-за градиента температур и возникающих в результате этого внутренних напряжений.

Элементы, расширяющие интервал между линиями ликвидуса и солидуса, повышают чувствительность к горячим трещинам, которые возникают главным образом в самом шве в момент его кристаллизации, когда шов находится в полутвердом состоянии. Так, углерод в сталях расширяет интервал кристаллизации и тем самым способствует образованию горячих трещин.

Холодные трещины в сталях возникают в результате мартенситного превращения. Поэтому легирующие элементы, способствующие охлаждению аустенита до температуры мартенситного превращения в зонах, нагретых выше критической точки, способствуют образованию холодных трещин.

Углерод увеличивает объемный эффект мартенситного превращения и поэтому усиливает склонность стали к образованию холодных трещин.

В связи с этим содержание углерода обычно лимитируют определенным значением не более 0,22—0,25 %.

Легированием литой зоны сварного шва различной по составу электродной проволокой можно формировать оптимальную структуру и создать шов, равнопрочный с основным металлом.

Динамические воздействия на сварочную ванну тепловым и электромагнитными ударами резко снижают количество пор, существенно повышают качество сварного соединения, уменьшают количество дефектов.

Для устранения неблагоприятного воздействия операции сварки сварные изделия подвергают термообработке (отпуску для снятия напряжений, нормализации). Однако из-за больших размеров сварных изделий осуществить это часто весьма затруднительно.

Строительная сталь предназначена для изготовления строительных конструкций — мостов, газо- и нефтепроводов, ферм, котлов и т.п. Все строительные конструкции, как правило, являются сварными, и свариваемость — одно из основных свойств строительной стали. Поэтому строительная сталь — это низкоуглеродистая сталь с содержанием углерода  $< 0,22—0,25\%$ . Повышение прочности достигается легированием обычно дешевыми элементами — марганцем и кремнием. В этом случае сталь называют низколегированной. При низком содержании углерода предел текучести составляет до 400—450 МПа (предел прочности до 500—600 МПа), а при использовании термической обработки и более.

Поскольку формирование структуры в значительной мере зависит от условий кристаллизации, а структурная диаграмма разработана применительно к ручной дуговой сварке, то в большинстве случаев по структурной диаграмме возможна только качественная оценка,

При сварке сталей, поскольку состав металла шва и состав основного металла различаются по карбидообразующим элементам, возможно перераспределение углерода, обладающего повышенной диффузионной подвижностью по сравнению с другими компонентами стали.

Это может привести к формированию в области границы сплавления диффузионных прослоек: обезуглероженной со стороны металла, имеющего пониженное содержание карбидообразующих элементов, и с повышенным содержанием углерода со стороны металла, имеющего большое содержание карбидообразующих элементов.

Для предотвращения развития указанных процессов целесообразно использовать комплексное легирование металла шва хромом, молибденом, ванадием, вольфрамом, чтобы градиент концентраций по каждому элементу в зоне сплавления был минимальным.

При сварке сталей к термообработанному состоянию прочность сварного соединения определяется прочностью зоны разупрочнения. Более высокие свойства сварного соединения получают, используя режимы с малой погонной энергией.

Режимы сварки с заведомо большой погонной энергией способствуют более интенсивному формированию структур перегрева. В неблагоприятных условиях сварка сталей может привести к повышению склонности к межкристаллитной коррозии. При нагреве металла в зоне термического влияния вблизи литой зоны до 550—650 °С на границах зерен образуются карбиды хрома, а приграничные области, как экспериментально установлено, обедняются хромом, что сопровождается падением коррозионной стойкости приграничных областей в узкой зоне сварного шва, развитием ножевой коррозии. Поэтому при изготовлении сварных конструкций, предназначенных для работы в агрессивных средах, используют хромоникелевые стали, стабилизированные титаном или ниобием.

При оптимальном соотношении  $Ti/C$  ( $Nb/C$ ) - 10—17 в стабилизированных сталях углерод практически полностью связан и термодинамически прочные карбиды  $MeC$ , так что его содержание в аустените не превышает растворимости при комнатной температуре. В связи с этим выделение на границах зерен частиц карбида хрома и обеднение хромом приграничных областей в зоне термического влияния при сварке предотвращается, повышается стойкость к ножевой коррозии. Ножевая коррозия не наблюдается также при сварке сталей, содержание углерода в которых не превышает 0,02—0,03 %.

Структура основного металла определяется технологией получения заготовок перед сваркой. В зависимости от способа изготовления, режимов обработки давлением и термической обработки структура основного металла имеет дефекты различного вида.

Состояние основного металла отражается в первую очередь на склонности к межкристаллитным разрушениям металла околошовной зоны. Как правило, исходный мелкозернистый металл менее подвержен разрушениям при сварке. Структура основного металла оказывает заметное влияние на склонность к образованию горячих трещин в сварном соединении.

При сварке литых сплавов металл шва менее стоек против образования трещин, чем при сварке деформированных сплавов. Это связано в первую очередь с более крупнозернистой структурой шва при сварке литого сплава по сравнению с горячекатаным деформированным сплавом.

Большое значение имеет также вид термической обработки основного металла, предшествующий сварке. Так, при сварке сплавов ниобия в состоянии наклепа растрескивание сварных швов наблюдается чаще, чем при сварке тех же сплавов после отжига на снятие напряжений. Закалка и дисперсионное твердение никелевых сплавов, термически упрочняемых сплавов алюминия уменьшают стойкость металла сварных швов против образования горячих трещин по сравнению с металлом, не подвергнутым термической обработке.

При сварке плавлением металлов, в которых нет полиморфных превращений, разупрочнение зоны термического влияния неизбежно, поскольку в результате сварочного нагрева плотность дефектов в этой зоне уменьшается по сравнению с плотностью дефектов основного металла. Зона термического влияния представляет собой область с неоднородной структурой, в которой деформированный металл претерпевает возврат и рекристаллизацию.

При сварке крупнозернистого рекристаллизованного металла или отливок в зоне термического влияния происходит рост зерна, или вторичная рекристаллизация.

Если свариваемый металл является полиморфным или легированным сплавом, то наряду со структурными изменениями в зоне термического влияния наблюдаются также фазовые превращения. Степень развития этих процессов в зоне термического влияния зависит от максимальной температуры нагрева слоя, длительности нахождения при температуре, превышающей температуру фазового или структурного превращения, скорости на фена и охлаждения.

Химическая неоднородность металла сварных соединений. Сварные соединения характеризуются наряду с неоднородностью структуры также химической неоднородностью, которая обусловлена неравновесными условиями кристаллизации, неполнотой протекании процессов диффузионной или конвективной гомогенизации расплава и выравнивающей диффузии в твердой фазе.

В литом сплаве обычно в макромасштабе развивается нормальная сегрегация с повышением концентрации примеси в направлении затвердевания. Увеличение протяженности зоны затвердевания при сварке сопровождается усилением нормальной сегрегации.

В металле сварных швов на микроуровне формируется также ячеистая и дендритная сегрегация — химическая неоднородность, связанная с соответствующими формами роста кристаллов. Критическое состояние, при котором осуществляется переход от плоского фронта кристаллизации к ячеистому, определяется условием равенства градиента фактической температуры расплава  $G$  и градиента равновесной температуры ликвидуса расплава, обогащенного легирующими элементами, понижающими температуру плавления.

Градиент температур в твердой фазе и поверхностное натяжение на границе кристалл — расплав, определяющие отвод тепла через выступ на плоской поверхности, способствуют увеличению устойчивости плоского фронта.

Плоский фронт кристаллизации может сохраняться при наличии в расплаве некоторого концентрационного переохлаждения. Подавление образования ячеистой структуры в литом металле возможно в условиях медленного роста твердой фазы, позволяющего примеси диффундировать в расплав.

На начальной стадии затвердевания сварочной ванны, когда первые слои твердой фазы формируются на оплавленных зернах околошовной зоны, возможно существование плоского фронта. В связи с этим ячейки образуются на некотором расстоянии от нее, когда возникает зона концентрационного переохлаждения.

Неравновесное затвердевание сплавов систем эвтектического типа в области составов, соответствующих граничным твердым растворам, вначале происходит с образованием ячеек и дендритов. По достижении расплавом перед фронтом кристаллизации эвтектического состава в междендритных пространствах образуется эвтектика.

Зависимость внутри кристаллической неоднородности химического состава от скорости охлаждения при кристаллизации можно представить в виде кривой с максимумом, соответствующим средним скоростям охлаждения.

При малых скоростях охлаждения неоднородность уменьшается за счет диффузионного выравнивания, при больших — за счет развития бездиффузионного процесса кристаллизации.

Высокоскоростное затвердевание при быстрой закалке сплавов из жидкого состояния позволяет получать мелкозернистые, химически однородные и аморфные структуры — так называемые металлические «стекла».

В диапазоне реальных скоростей охлаждения литого металла сварных швов, как и слитков (от единиц до сотен градусов в секунду), бездиффузионный механизм кристаллизации не реализуется. Элементный состав осей и пограничных зон ячеек и дендритов в слитках и сварных швах остается практически неизменным и определяется положением солидуса при соответствующей температуре затвердевания.

Увеличение скорости охлаждения приводит к измельчению элементов ячеисто-дендритной структуры. В экспериментах по быстрой закалке малолегированных молибденовых и ниобиевых сплавов с добавками углерода и карбидообразующих металлов (Mo—Zr, Ti—C, Nb—Zr—C) установлено формирование ячеистых структур при скоростях охлаждения до  $5 \cdot 10^5$  К/с.

Таким образом, столь высокие скорости кристаллизации недостаточны для предотвращения ликвации в этих сплавах. Степень дендритной неоднородности влитом металле определяется характером диаграмм состояния, а именно шириной температурного интервала кристаллизации, наклоном линий ликвидуса и солидуса. Увеличение коэффициента распределения приводит к сужению обогащенного примесью слоя по границам ячеек или зерен.

Повышенная склонность к старению литого металла сварных соединений обусловлена ячеисто-дендритной кристаллизацией, в результате которой концентрация легирующих элементов и примесей по границам ячеек намного превосходит их среднюю концентрацию в сплаве.

Распад твердого раствора в металле сварных швов происходит более интенсивно, с большей скоростью и большим эффектом упрочнения, чем в основном металле. Микросегрегация, формирующаяся при кристаллизации, заметно отражается на структуре и свойствах сплавов, претерпевающих полиморфные превращения.

Рассмотрим сварные соединения низколегированной стали 09ХГ2НАБДЧ (% мас.): 0,10 С — 1,3 Мп — 0,39 Si — 0,47 Cr — 1,15 Ni — 0,6 Cu — 0,07 Nb — 0,035 Al, которую применяют для изготовления оборудования, работающего в наводороживающих средах, например при обустройстве газоконденсатных и нефтяных месторождений, содержащих сероводород.



Исследование металла шла после испытаний на замедлен нос разрушение при наводороживании показывает, что зарождение трещин происходит чаще всего по границам раздела перлитная колония — феррит, сульфид — матрица, выполняющим по отношению к водороду роль коллекторов и ловушек.

В работах, выполненных на инструментальных и хромоникелевых слоях, суперсплавах никеля, алюминиевых сплавах, убедительно показано, что сверхмелкие зерна в быстрозакаленном литом металле (скорости затвердевания  $10^5$ - $10^6$  К/с) разделены однорядными высокоугловыми границами. Малоугловые дислокационные границы являются элементами внутризеренного строения быстро-закаленного кристаллического металла.

Кристаллы литого металла, затвердевающие в неравновесных условиях при высоких скоростях охлаждения, содержат большое количество точечных и линейных дефектов. Экспериментально установлено влияние скорости охлаждения при затвердевании на плотность дислокаций в образцах кремнистого железа, полученных спиннингованием расплава, а также путем проплавления листов электронным лучом на различных режимах.

Плотность дислокаций в литом быстрозакаленном металле на  $1$ — $2$  порядка выше, чем в исходном рекристаллизованном. С увеличением скорости кристаллизации и дефектности металла подложки плотность дислокаций в литом металле возрастает.

После собирательной рекристаллизации ( $1200$  °С,  $5$  ч; диаметр зерна  $-10$  мм) плотность дислокаций составляет  $(3—4) \cdot 10^6$  см $^{-2}$ .

В околошовной зоне вблизи линии оплавления диаметр зерна  $0,2$  мм, а плотность дислокаций равна  $(3—4) \cdot 10^7$  см $^{-2}$ .

При кристаллизации сварного шва со скоростью охлаждения  $600$  К/с на крупнозернистой подложке плотность дислокаций достигает  $(5—6) \cdot 10^8$  см $^{-2}$ , а на мелкозернистой подложке —  $(7—8) \cdot 10^8$  см $^{-2}$ .

Быстрозакристаллизованный металл, полученный высокоскоростным охлаждением расплава со скоростями, достигающими  $5 \cdot 10^5$  К/с, имеет плотность дислокаций  $(8—9) \cdot 10^8$  см<sup>-2</sup>.

В литом металле сварных швов, где плотность вакансий из-за быстрого затвердевания и охлаждения в твердом состоянии повышена, полигонизация должна проходить более интенсивно. Однако, как правило, вследствие малой длительности пребывания металла выше температуры  $0,4T_{пл}$  полигональная субструктура, формирующаяся при охлаждении расплава в литой зоне, несовершенна, процесс полигонизации проходит неоднородно.

Результаты измерения межзеренного проскальзывания по продольным границам кристаллитов в трех областях литой зоны сварного шва (вблизи линии оплавления, где кристаллиты ориентированы в основном хаотически; в зоне столбчатых кристаллитов, вытянутых в направлении теплоотвода; в центральной зоне шва) показали, что межзеренное проскальзывание как характеристика высокотемпературной деформации при сварке достигает максимальной величины в зоне столбчатых кристаллитов и существенно ниже в центральной зоне.

Уменьшение погонной энергии и переход от непрерывных режимов сварки к импульсным приводит к уменьшению длительности пребывания металла в области температур интенсивного межзеренного проскальзывания и, соответственно, к снижению вероятности образования горячих трещин.

Повышение технологической прочности при сварке аустенитных сталей за счет ограничения межзеренного проскальзывания достигается совместным легированием металла шва углеродом и ниобием в соотношении 1:10, которое является стехиометрическим для карбида ниобия NbC. Частицы тугоплавкого карбида препятствуют формированию в металле шва зоны столбчатых кристаллитов, где межзеренные сдвиги достигают максимальной величины.

Кроме того, в связи с торможением мигрирующих границ на карбидных частицах границы зерен приобретают сложную извилистую форму, что является эффективным способом предупреждения локальных разрушений сварных швов при эксплуатации.

Межзеренное проскальзывание в металле сварных соединений зависит от скорости деформации и длительности нахождения в температурном интервале хрупкости. Сокращение длительности пребывания металла в этом температурном интервале достигается за счет уменьшения погонной энергии сварки и применения теплоотводящих устройств.

Использование импульсных режимов сварки, режимов с малой погонной энергией, сильное переохлаждение сварочной ванны, электромагнитное или ультразвуковое перемешивание сварочной ванны приводят к измельчению структуры металла шва, уменьшают степень ликвации.

Таким образом, высокие скорости охлаждения при кристаллизации, достигаемые в результате увеличения скорости сварки и перехода от непрерывных режимов к импульсным, усиливают зубчатость границ и измельчение зерен, повышают технологическую пластичность при сварке.

Сварка быстрозакаленных алюминиевых сплавов. Применение сплавов на основе алюминия в разнообразных конструкциях связано обычно с использованием сварки.

Дисперсно-упрочненные алюминиевые сплавы, полученные методом компактирования быстрозакаленных порошков (RSR-метод) представляют новый класс алюминиевых сплавов с уникальными свойствами.

Эти сплавы соответствуют заэвтектической области системы Al-Fe с добавлением в качестве третьего легирующего элемента Mo, Ce или Ni. В результате быстрой закалки расплава подавляется образование грубых выделений первичной интерметаллидной фазы, и расплав затвердевает с формированием высокодисперсной, пересыщенной  $\alpha$ -фазы и квазиэвтектики.

Оптимальные условия компактирования и термомеханической обработки быстрозакаленных грауул способствуют формированию высокодисперсных термически устойчивых дисперсоидов, которые обеспечивают высокий уровень прочности и других сервисных свойств полуфабрикатов.

Быстрозакаленный порошок сплава Al—8Fe—2Mo был получен методом центробежного распыления быстровращающегося электрода. Принудительное охлаждение гелием распыленных капель расплава, позволяющее достичь скорости охлаждения  $10^4$ - $10^6$  К/с, препятствует образованию на поверхности оксидов, гидратов, обычно наблюдающихся при использовании метода газового распыления.

Листы сплава Al—8Fe—2Mo толщиной 0,65 мм с содержанием водорода ниже 1 ppm получали компактированием быстрозакаленных порошков в среде инертного газа с последующей термомеханической обработкой.

Электронно-лучевая сварка листов сплава Al—8Fe—2Mo %, полученных методом гранульной металлургии из быстрозакаленных микролитков — гранул, проводилась с использованием электронного пучка различной удельной мощности.

Существует отчетливое различие между сварными швами, полученными при высокой и низкой подводимой мощности. При электронно-лучевой сварке сплава Al—8Fe—2Ni% быстрая закалка расплавленной зоны обеспечивает возможность восстановления быстрозакаленной структуры литой зоны и уменьшения степени коагуляции структуры в соседней зоне термического влияния. Сварные соединения листов сплава Al—8Fe—2Ni (% мас.) толщиной 1,27 мм, изготовленные с использованием электронного пучка, характеризуются эффективностью соединения, превышающей 70 %.

Сварные швы, полученные при высокой удельной мощности, характеризуются наличием в литой зоне двух различных областей: светлой области, примыкающей к границе литой области и темной травящейся центральной области. Исследование при большом увеличении показало, что центральная область состоит из равноосных зерен дисперсных дендритов  $\alpha$ -Al-матрицы. Несмотря на значительное различие температур плавления интерметаллидной фазы ( $-1150$  °C) и  $\alpha$ -Al ( $-650$  °C), в центральной области литой зоны сварного шва происходит полное оплавление и последующее затвердевание.

Участки литой зоны вблизи ее границы с зоной термического влияния содержат довольно крупные частицы интерметаллидов и дендритные зерна  $\alpha$ -Al-матрицы. Эта область с грубой структурой образуется вблизи поверхности плавления в результате снижения температуры расплава, препятствующего полному оплавлению и растворению дисперсных фаз. Не растворившиеся при оплавлении дисперсоиды и последующем при охлаждении служат центрами роста для образования грубых выделений интерметаллидов.

Ширина этой зоны сокращается при уменьшении подводимой мощности (увеличении скорости охлаждения) и существенно ограничивается при сварке с наиболее высокими скоростями.

Уменьшение энергии электронного луча сопровождается увеличением скорости охлаждения при затвердевании сварного шва, что приводит к повышению дисперсности структуры расплавленной зоны, содержащей первичные интерметаллидные выделения и дендриты  $\alpha$ -Al.

Сварной шов, полученный при минимальной энергии электронного луча, характеризуется максимальным повышением твердости по сравнению с основным металлом, эффективности соединения (превышает 85 %) при приемлемой пластичности. Использование сварки при минимальной подводимой энергии предотвращает образование области грубой структуры в зоне термического влияния вблизи границы литой зоны, которая является ослабленным участком сварного соединения при повышенной энергии электронного луча.

Разрушение сварного шва в области с грубой структурой происходит по границам грубых интерметаллических выделений в  $\alpha$ -Al-матрице. Сварные швы, полученные при минимальном уровне подводимой мощности, имеют два участка различной травимости в литой зоне (темный и светлый).

Темный участок состоит из дисперсных, равноосных первичных интерметаллидов в матрице с дисперсными дендритными зернами  $\alpha$ -Al, дисперсность которых повышается с понижением подводимой мощности и, соответственно, с ростом скорости охлаждения.

Светлые участки микроструктуры литой зоны состоят из высокодисперсных первичных интерметаллидов, расположенных на больших расстояниях друг от друга и служащих центрами зарождения для больших равноосных зерен дисперсной фазы  $\alpha$ -Al и эвтектики.

Несмотря на то что максимальные скорости охлаждения составляли  $10^4$ - $10^5$  К/с, зарождение первичных интерметаллидов в этой зоне не удалось полностью подавить.

Зона термического влияния вблизи границы литой зоны характеризуется существенной коагуляцией дисперсных фаз. Увеличение скорости охлаждения при сварке с более высокой скоростью перемещения электронного пучка приводит к повышению твердости литой зоны, что согласуется с выявленным повышением дисперсности микроструктуры.

В сварных швах, полученных при низкой подводимой энергии, наряду с повышенной твердостью литой зоны сварного шва по сравнению с основным металлом, отсутствует пограничная литая область с грубой структурой и наблюдается пониженная твердость в зоне термического влияния сварного шва.

Такой уровень твердости сравним со значениями твердости, характерными для участка литой зоны с грубой структурой и зоны термического влияния для сварных швов, полученных при высокой подводимой мощности.

Механические испытания поперечных образцов сварных швов, полученных при наименьшей подводимой мощности, выявили высокую эффективность соединения, превышающую 85 % (прочность на растяжение 360 МПа), что отражает повышение более чем на 70 % значений соответствующих величин для сварных швов, полученных при высокой подводимой мощности.

При испытаниях на растяжение установлено падение пластичности в зоне термического влияния сварного шва по сравнению с пластичностью основного металла (удлинение — 1,6 % и 9,7 % соответственно).

Зарождение трещин в этих сварных швах происходит вблизи линии сплавления. Экспериментальные результаты показывают, что при электронно-лучевой сварке тонких листов, изготовленных компактированием быстро закаленных порошков сплава Al—SFc-2Mo, формируются сварные швы высокой плотности, свободные от дефектов.

Электронно-лучевая сварка листов быстрозакаленного сплава Al—8Fe—2Mo толщиной 0.65 мм с параметрами, обеспечивающими максимальные скорости затвердевания и охлаждения, позволяет достичь оптимальной прочности литой зоны и зоны термического влияния, устранения пограничного участка литой зоны с грубой структурой.

Уменьшение подводимой мощности при сварке обеспечивает получение высокодисперсной микроструктуры, которая обладает высокой твердостью и прочностью. Коагуляция дисперсоидов и сопутствующее снижение прочности в зоне термического влияния сварного шва обуславливает преимущественное разрушение в этой области.



### 1.3. Технологии получения порошковых сварных проволок

В настоящее время вместо дорогой легированной проволоки в ряде случаев применяется порошковая электродная проволока, состоящая из тонкой стальной ленты, свернутой в трубку диаметром от 2,5 до 5 мм и заполненной внутри порошком требуемого состава.

При расплавлении проволоки оболочка и порошок образуют однородный жидкий сплав, химический состав которого может быть точно рассчитан при приготовлении проволоки для получения металла шва наплавки с требуемыми свойствами.

Технология производства порошковой проволоки разработана Институтом электросварки им. Е. О. Патона и состоит в следующем. На специальном станке лента из мягкой малоуглеродистой стали холодного проката толщиной 0,7—0,8 мм и шириной 15 мм сворачивается в трубку, которая одновременно заполняется тонкоразмолотым порошком. Трубка с порошком протягивается через калибровочное отверстие (фильер), изготовленный из твердого сплава. Полученная проволока наматывается на барабан, сворачиваясь при этом в бухту, и в таком виде используется при полуавтоматической или автоматической наплавке. [19]

Обычно волочильный стан имеет четыре барабана и соответствующее количество фильеров. В первом проволока сворачивается в трубку после заполнения ее порошком, а в последующих выполняется дополнительная протяжка трубки с порошком для калибровки проволоки и запрессовки в ней порошка. Производительность станка составляет 250 кг проволоки за смену. Порошковая проволока значительно дешевле легированной и производство ее несложно.

В большинстве случаев, для заполнения проволоки применяется порошкообразная смесь из железного порошка и ферросплавов — ферромарганца, феррохрома, феррованадия, ферровольфрама, с небольшой добавкой графита. Соотношение составных частей в проволоке, например, для наплавки стали марки ЗХ2В8, следующее: 65% стальной ленты, 15% железного порошка, 4% феррохрома, 13% ферровольфрама, 1% феррованадия, 2% ферромарганца и графита. Этому соответствует следующий состав шихты: 43% железного порошка, 12% феррохрома, 37% ферровольфрама, 3,3% феррованадия, 4,5% ферромарганца, остальное графит.

Порошковая проволока представляет собой трубку (см. рисунок), внутренняя полость которой заполнена флюсом и металлической пылью (порошком). Основой для такой проволоки служит металлическая лента, которая подвергается холодному формованию или полая трубка малого диаметра.

Сформованная проволока наполняется порошком и флюсом. Завершающим этапом в изготовлении порошковой проволоки является ее растяжка до нужного размера.

К порошковой проволоке предъявляются следующие требования [20]

- легкое возбуждение дуги и стабильность ее горения;
- равномерное плавление проволоки при минимальном разбрызгивании;
- для обеспечения защиты, шлак должен равномерно покрывать сварной шов, а после остывания легко удаляться;
- качество сварного шва должно удовлетворять требованиям действующих нормативных и методических документов.

Производство порошковой проволоки состоит из следующих основных операций;

- подготовка ленты и шихты;
- формование профиля и засыпка его шихтой;

- волочение;
- контроль.

Подготовка ленты заключается в следующем. Рулон ленты шириной 100 150 мм определенной толщины на специальном оборудовании разрезают на полосы шириной, зависящей от конструкции сечения проволоки, и наматывают на кассеты. Одновременно ленту очищают от следов масла и влаги. Подготовленную таким образом ленту подают в кассетах к волочильному стану.

Для изготовления порошковой проволоки применяется мягкая стальная лента толщиной 0.40,5 мм и шириной 30-34 мм.

На кромках ленты, предназначенной для изготовления порошковой проволоки, дефекты не допускаются. Допускаются заусенцы, величиной не более половины предельного отклонения по толщине.

Изготовление порошковой проволоки различных сложных сечений позволяет регулировать соотношение массы шихты и оболочки, но при этом трудно обеспечивать равномерность заполнения проволоки шихтой.

Одновременно готовят шихту: взвешивают предварительно обработанные и подготовленные компоненты по заданной рецептуре. Компоненты перемешивают в смесителях до получения однородной массы и подают в емкостях к засыпным устройствам волочильных станов. В формирующем устройстве происходит формообразование «корытообразного» профиля, в который специальными устройствами засыпается шихта со скоростью, зависящей от скорости протяжки, что обеспечивает равномерность заполнения проволоки шихтой по ее длине, что является основным условием для получения качественной проволоки. После заполнения проволоки шихтой в последующих формирующих устройствах происходит закрывание шихты и формование круглого профиля. Сформованный круглый профиль на шести барабанных волочильных станах протягивается с постепенным уменьшением диаметра заготовки до конечного диаметра проволоки на последнем барабане. Волочение происходит на больших скоростях - 300-350 м/мин для увеличения производительности изготовления проволоки и соответственного уменьшения её стоимости.

При использовании в качестве основы полой трубки малого диаметра, в нарезанную трубку запрессовывается подготовленная шихта. После чего заполненные трубки подвергаются той же процедуре прокатки до нужного диаметра и затем нарезаются.

Тщательное соблюдение всех требований инструкций, контроль химического и транулометрического состава сырьевых материалов, влажности порошков, качества дозировки и смешивания шихт, заполнения заготовки проволоки шихтой сводят к минимуму процент брака [21]

Контроль изготовления проволоки, протянутой до заданного диаметра, заключается в определении коэффициента заполнения проволоки, представляющего собой отношение массы шихты на единицу длины проволоки ко всей массе. Коэффициент заполнения задается для каждой марки проволоки. Он измеряется в процентах и составляет 25-40 % в зависимости от марки проволоки.

Контроль готовой проволоки является завершающим этапом производства на заводе-изготовителе. Он играет решающую роль, поскольку определяет пригодность проволоки к практическому использованию. Контроль порошковой проволоки включает два основных этапа:

оценку по внешним признакам качества изготовления проволоки;  
испытание проволоки при сварке.

Требования по каждому из этапов регламентируются техническими условиями на порошковую проволоку данной марки. Проволока, не удовлетворяющая требованиям на первом этапе испытаний, дальнейшим испытаниям не подвергается, и партия бракуется. [22]

#### 1.4. Влияние наночастиц оксидов на свойства сварного шва

Анализ исследований и публикаций последних лет указывает на роль неметаллических включений как фактора управления структурой и свойствами литого металла. Показано [23,24], что инжиниринг включений можно использовать для оптимизации микроструктуры стали, а включения (оксиды, сульфиды, карбиды) размером  $<1$  мкм, способствующие зарождению игольчатого феррита (ИФ), через свои малые размеры выделены в отдельную группу и названы «дисперсоидами», как не оказывающие негативного влияния на снижение механических свойств, но определяющие условия формирования микроструктуры металла.

В работах [25,26] изучено как размеры неметаллических включений влияют на гетерогенное зарождение структуры игольчатого феррита, на итоговый состав, а также на особенности распределения неметаллических включений при наличии в сварной проволоке оксидов алюминия, оксидов и нитридов титана.

В работах [27-29] проведено теоретически обоснованное экспериментальное исследование влияния примесей карбидов, оксидов и нитридов на процесс образования игольчатого феррита, послуживший улучшению механических свойств металла сварного соединения низколегированных сталей.

Особенностью указанных выше работ является исследование роли неметаллических включений, в том числе наноразмерного диапазона, как образовавшихся в металле шва при соответствующих изменениях концентраций вводимых элементов и их реакций с образованием оксидов, нитридов, карбидов, так и при их вводе размером не больше 1 мкм через шихту порошковой проволоки, а также в виде наноразмерных порошковых инокуляторов.

Развитие работ в этом направлении требует накопления и анализа экспериментальных данных как применительно к номенклатуре низколегированных сталей, так и схемам ввода наноразмерных частиц в сварочную ванну.

Исследования показали, что количество нанопорошка, вводимого в сварочную ванну приводит к изменению количества неметаллических включений в металле шва. Зависимость общей объемной доли неметаллических включений от содержания наноксидов алюминия в сварном шве приведена на рис.1.3.

Рис. 1.3. Зависимость объемной доли неметаллических включений от содержания наноксидов алюминия в сварном шве (сварка стали 09Г2С проволокой Св-0ХГН2СМФТЮ)

Если в исходном шве доля неметаллических включений составляет 0,45 % то с введением в сварочную ванну нанопорошка оксида алюминия в количестве 0,5 % происходит резкое увеличение объемной доли неметаллических включений до 0,65 %. Введение нанопорошка оксида алюминия в диапазоне от 0,5 до 2,5 об. % не оказывает заметного влияния на объемную долю неметаллических включений. Дальнейшее увеличение более 2,5 % нанопорошка вновь приводит к росту объемной доли неметаллических включений с 0,7 до 0,86 %.

Однако результаты оценки структурных изменений для указанного диапазона вводимых наноксидов показали, что превышение объемной доли выше 0,5 % не сопровождается существенными структурными изменениями.

Отсюда можно сделать вывод, что основную роль в формировании структуры с повышенными прочностными и вязкими свойствами выполняют введенные только в небольшом количестве (0,5 %) наноксиды, а повышение их концентрации, видимо, способствует коагуляции и коалиценции с неметаллическими включениями материала во время кристаллизации сварочной ванны и существенного влияния на структурообразование не оказывает.

Действительно, по результатам металлографического анализа установлено, что наиболее распространенными морфологическими формами феррита в структуре металла швов являются блочный феррит (БФ), пластинчатый феррит (ПФ), внутризеренный игольчатый феррит (ИФ), феррит Видманштетта (ФВ), верхний (ВБ) и нижний бейнит (НБ). Процентное содержание каждой из форм в исследованных швах при сварке стали 10Г2ФБ

Исходная структура сварных швов характеризуется повышенным содержанием хрупких составляющих (блочный феррит, феррит Видманштетта, верхний бейнит) и формированием игольчатого феррита до 10 % с высоким коэффициентом формы ( $L/B$ ) 4...7 и длиной игл до 20 мкм.

Микроструктура металла шва имеет достаточно высокое содержание внутризеренного полигонального феррита с выделениями по границам зерен аллотриоморфного феррита. Швы с такой структурой характеризуются низким уровнем вязкости и пластичности металла.



Показано, что увеличение объемной доли введенных в сварочную ванну наноксидов от 0,5 до 4,5% приводит к увеличению от 0,46 до 0,87 общей доли неметаллических включений в металле шва, при этом существенные структурные изменения проявляются при вводе объемной доли наноксида, не превышающей 0,5 %. Характерным в этом случае является увеличение доли включений в малом размерном диапазоне 0,07...0,5 мкм. В металле швов, модифицированных наноксидами, включения содержат повышенное содержание кислорода, алюминия и титана, что указывает на их преимущественный состав из оксидов этих элементов.

Введение наноксида титана способствует снижению хрупких составляющих феррита и повышению содержания игольчатого, что приводит к повышению механических свойств металла швов, в частности ударной вязкости. Введение наноксидов уменьшает интервал кристаллизации металла швов, что может свидетельствовать о их действии как модификаторов 2-го рода[30]

## 1.5. Производство сварочных электродов

Производство сварочных электродов требует следующие основные материалы:

- сварочная проволока нужного диаметра,
- кусковые и порошкообразные материалы для обмазки,
- силикатная глыба (калиевая, натриевая).

Кусковые материалы подвергают крупному и среднему дроблению на щековой и валковой дробилке и тонкому помолу в мельнице. После помола порошкообразные материалы, а также сырьевые компоненты, поступающие в готовом виде, просеиваются через вибросито, затем в кубелях поступают на участок дозирования.

Сырье перед измельчением и просевом сушат.

На участке дозирования производят рецептурное составление шихты. В кубелях готовую шихту подают к смесителю.

Готовые стержни помещают в бункера для стержней и передают к электрообмазочному прессу. Бункер с приемным устройством приведен на рис.1.4.

Рис.1.4 Бункер для стержней на механизме на приемном устройстве.

Силикатную глыбу при необходимости подвергают дроблению, загружают в автоклав и заливают нужным количеством горячей воды. Из автоклава жидкое стекло закачивают в отстойники. Из отстойников жидкое стекло подают в смесители жидкого стекла. Жидкое стекло передают в расходный бак.

Приготовление обмазочной массы происходит в смесителе из поступающей в кубелях шихты и жидкого стекла, поступающего из бака. Из готовой обмазочной массы на брикетировочном прессе изготавливают брикеты для загрузки их в электрообмазочный пресс.

Бункер для стержней помещают на приемное устройство механизма подачи стержней электрообмазочного пресса.

Электроды опрессовывают под давлением 300-650 кгс/см<sup>2</sup>. Потоки стержней и обмазочной массы в головке опрессовочного пресса пересекаются под прямым углом. Такая организация потоков значительно упрощает устройство пресса. Конструкция опрессовочной головки обеспечивает стабильное и концентричное нанесение покрытия на стержни.

После опрессовки стержни с покрытием транспортером передаются на машину для зачистки торцов (рис.1.5.). Выровненные на входе в машину электроды попадают в ее зачистной узел, где зачищаются контактный торец и стержень под держатель электрода. Зачищенные электроды поступают на выходной транспортер, на них наносится маркировка и зажигательная смесь. Вовремя опрессовки и зачистки электроды частично отбраковываются оператором. Эти электроды отправляют в бракоочистную машину.

Рис.1.5. Подача электродов на транспортную ленту после опрессовки.

Отходы обмазочной массы (появляющиеся, когда электроды зачищаются на торцах, очищаются в бракоочистной машине, и когда во время уборки прессов) сушат, измельчают в мельнице, просеивают через вибросито и возвращают на дозировку для повторного использования.

После опрессовки и зачистки сварочные электроды снимают на рамки и помещают на тележку. Загруженную тележку закатывают в печь для термообработки электродов. В некоторых случаях электроды проходят через печь на цепном транспортере.

Электроды после термообработки в печи подают на участок их временного хранения и упаковки.[33].

## **2. Материалы и методика эксперимента**

### **2.1. Материалы.**

В таблице 2.1 представлены характеристики исходного сырья и материалов.

Таблица 2.1

## 2.2. Синтез порошков

### 2.2.1. Получение порошков методом распылительной сушки

Распылительная сушка - это наиболее крупномасштабный путь получения активных мелкодисперсных порошков. Суть метода состоит в том, что смесь растворов солей, переведенная посредством ультразвукового распылителя в состояние аэрозоля с размером частиц 0,5 – 0,8 мкм, переносится газом – носителем в горячую камеру или плазменную струю, где происходит мгновенное (полное или частичное) разложение частиц; образовавшийся оксидно-солевой продукт собирают на фильтре. Смешение компонентов в растворе на атомном уровне, практически мгновенное обезвоживание и разложение микрокапель аэрозоля позволяет получить гомогенный продукт, избежав присущие керамическому методу процессы повторного перемола и обжига, загрязняющие продукт и  $\text{CO}_2$  приводящие к ненормированному росту зерен. Вместе с тем получаемые порошки могут загрязняться материалами, из которых сделана камера для распыления; помимо этого, для того чтобы избежать образования карбонатов, приходится тщательно очищать большие объемы газа – носителя (кислорода) от примесей  $\text{CO}_2$ . [31]

При термическом разложении используют сложные элементо- и металлоорганические соединения, гидроксиды, карбонилы, нитраты, оксалаты и др. соединения, которые при определенной температуре распадаются с образованием синтезируемого вещества и выделением газовой фазы (этот процесс носит еще название пиролиз). Этим методом могут быть получены агломерированные металлические порошки, имеющие внутренний размер зерен менее 100 нм. В целом метод состоит из нескольких стадий:

приготовление раствора водорастворимых солей, содержащих требуемые металлические компоненты – обычно нитратов, карбонатов и т.д.;

спрейная сушка водного раствора горячим воздухом в результате которой образуется исходный порошок;

окислительный отжиг с целью разложения солей, удаления летучих компонентов и получения соответствующих оксидов – оксидный порошок может являться конечным продуктом, например, при получении ферритов или ВТСП керамики;

восстановление или другая обработка оксидного порошка с целью получения металлического или композиционного порошка, требуемого фазового и химического состава. К достоинствам метода можно отнести относительную простоту, отсутствие механического воздействия на материал, и вследствие этого, высокую чистоту металла сплава, гомогенное распределение легирующих компонентов.

Нанокристаллический порошок нитрида алюминия со средним размером частиц 8 нм можно получить разложением в аммиаке при температуре 900 К полиамидимида алюминия.

Основным недостатком термического разложения является сравнительно невысокая селективность процесса. Продукт реакции обычно представляет собой смесь целевого продукта и других соединений. [32]

### 2.2.2. Метод термохимического синтеза композиционных порошков железо-оксид алюминия.

Композиционные порошки системы Fe – 1 масс.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были получены термохимическим синтезом, который включает в себя несколько стадий:

1. Приготовление раствора, состоящего из смеси нитратов железа и алюминия. Концентрация соответствующих солей рассчитывалась исходя из требуемого содержания металлических компонентов получаемого композиционного материала Fe – 1 масс.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

2. Распыление с последующим высушиванием приготовленного раствора при температуре 220 градусов на установке Spray Dry B 290.

3. Термическая обработка в окислительной атмосфере полученного порошка с целью разложения нитратов до соответствующих оксидов.

4. Восстановительный отжиг порошка, состоящего из смеси оксидов железа и циркония, в атмосфере водорода.

Для приготовления раствора использовали соли железа и алюминия, а именно: (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*9H<sub>2</sub>O) и (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*9H<sub>2</sub>O). Концентрация соответствующих нитратов в растворе рассчитывалась исходя из требуемого содержания металлических компонентов в материале системы Fe – 1 масс.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Распыление проводилось при температуре 220°C на установке Spray Dry B 290. Схема установки приведена на рисунке 2.1.

Рис.2.1 Схема (а) и фотография (б) установки Spray Dry B-29.



Исходный раствор при помощи микронасоса подается в распылительную форсунку где смешивается со сжатым нагретым воздухом ( $220^{\circ}\text{C}$ ), распыляется в камере и высушивается. Температура воздуха на выходе  $-140-145^{\circ}\text{C}$ . Расход воздуха – 10 мл/мин. Поток воздуха с порошком проходит через циклон, тем самым обеспечивая относительно узкое распределение по размерам. Наиболее мелкие частицы улетают с воздушным потоком на фильтр. Метод распыления растворов обладает рядом преимуществ: возможность изменять морфологию частиц, регулирование размеров и многое другое [37]

Термическую обработку полученных порошков проводили в лабораторной печи типа СНОЛ при температурах  $400^{\circ}\text{C}$  в течение 20 минут. Восстановление проводили в кварцевом реакторе, в атмосфере водорода при температуре  $750^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов.

### 2.3. Приготовление наполненных проволок

Данный порошковый материал, использовали в качестве наполнителя для сварочной порошковой проволоки. Стальную трубку диаметр -6 мм, толщина стенки 1 мм. Длина 10-12 см из стали 10 ГОСТ 1050-88 наполняли дисперсно-упрочненным порошком. (рисунок 2.2). Химический состав трубки приведен в таблице 2.2. Схематическое представление порошковой проволоки представлено на рисунке 2.2(а).

Таблица 2.2.

Рис.2.2 – Полученная порошковая проволока

Далее, полученную наполненную трубку прокатывали в калибрах до 2,2 мм. в диаметре при помощи ручьевого стана.

Длина полученный проволок составляла примерно 30 см, диаметром 2,2 мм с толщиной стенки примерно 0,3 мм.

Из полученных проволок на немецком заводе изготовили электроды(рис.2.3), для проведения исследования при помощи электродуговой сварки.

Рис.2.3. Готовые электроды в индивидуальной упаковке.

## 2.4. Получение сварных швов.

После этого порошковые проволоки наплавлялись на подложку (сталь S355) методом аргонодуговой сварки.

Сварка проводилась при токе в 200 А. Из полученной наплавки вырезали три части для проведения металлографических исследований. В качестве подложки использовали сталь марки S355 (российский аналог 17Г1С - сталь конструкционная низколегированная для сварных конструкций), химический состав приведен в таблице 2.3.

Таблица 2.3.

Химический состав стали марки S355

Микроструктура основного металла показана на рисунке 2.4.

Рис.2.4 – Микроструктура основного металла (сталь марки S355)

Микроструктура основного металла достаточно мелкодисперсная. В ней преимущественно преобладают зерна феррита до 20 мкм, также присутствует перлит, который имеет выраженную строчечность. Значения твердости основного металла не превышает 200 единиц по Виккерсу.

На подложке прорезали ложбинку (рис.2.5), в которую в последствие наплавляли сварочную порошковую проволоку.

Рис.2.5 – Схематическое представление стальной подложки марки S355

## 2.5. Методы исследования

### 2.5.1. Дифференциальный термический анализ

Дифференциальный термический анализ (ДТА) основан на регистрации разности температур исследуемого вещества и инертного образца сравнения при их одновременном нагревании или охлаждении. При изменении температуры в образце могут протекать процессы с изменением энтальпии, как например, плавление, перестройка кристаллической структуры, испарение, реакции дегидротации, диссоциации или разложения, окисление или восстановление. Такие превращения сопровождаются поглощением или выделением тепла, благодаря чему температура образца и эталона начинают различаться. Этим методом удается зафиксировать даже малые изменения температуры образца, благодаря конструкции прибора, а именно тому, что регистрирующие термопары от образца и эталона соединены навстречу друг другу. Повышенная чувствительность дифференциального метода позволяет исследовать образцы малого веса (до нескольких мг).[34]

Температура измеряется от двух ячеек ДТА регистрируется одновременно (ячейки S и R на рис.2.6.). Конструкция ячеек выполнена идентичной, для того что бы исключить из обработки все процессы, непосредственно не связанные с образцами. Действующие процессы по переносу тепла, одновременно протекающие в обеих ячейках, не учитываются путем вычитания температуры с ячейки с эталоном от ячейки с образцом.

Рис. 2.6. Схема и рисунок измерительной ячейки ДТА.

$T_p$  – температура нагревателя.[35]

Изменение энтальпии в образце, при различных процессах, а также изменение его массы прямо пропорционально площади под графиком пика кривой ДТА. И этого можно сделать вывод, что ДТА возможно применять в качестве полуколичественного или количественного метода определения теплоты реакции или других процессов, протекающих в образце.

Конструкция ДТА всегда предусматривает двойную измерительную ячейку, для компенсации посторонних воздействий на процесс и результат измерения, к ним относят процессы, не связанные непосредственно с исследуемым образцом, такие как тепловыделение и теплопоглощение, а так же взаимодействие с окружающей средой. Принципиальная конструкция ДТА заключается в следующем. В идеальном случае, в измерительном приборе есть две абсолютно идентичные измерительные ячейки. Одна предназначена для измерения температуры эталона (R - reference), другая – исследуемого образца (S - sample), см. рис.2.6. В качестве эталона применяется вещество, по своим физическим свойствам (свойствам поверхности, теплоёмкости, теплопроводности и т.д.) максимально приближенное к исследуемому образцу, но инертное в интересующем диапазоне измерений. При невозможности подбора эталона ячейку сравнения оставляют пустой.

Метод дифференциального термического анализа крайне востребован в различных областях прикладной и фундаментальной науки. Ниже представлены основные преимущества данного метода.

1 Широкая область применения. С помощью метода ДТА можно проводить термодинамические и кинетические исследования. Непосредственно данным методом измеряются теплоты химических и фазовых превращений, а также теплоемкости веществ. Данные ДТА могут служить для построения фазовых диаграмм: с их помощью определяют, как правило, вид изобарных сечений в области равновесий кристаллическая фаза – расплав. В некоторых случаях ДТА измерения позволяют проводить кинетический анализ химических реакций: определять число, последовательность и кинетические параметры стадий реакции. По пикам плавления, полученным методом ДТА, можно определять содержание примесей в образце.

2 Широкий диапазон экспериментальных условий. Конструкция современных приборов позволяет проводить измерения как при низких (от жидкого азота), так и при достаточно высоких температурах. Имеется возможность варьирования скоростей нагревания (охлаждения) от 1 до 50 и выше град/мин, проводить измерения в изотермическом режиме, при высоких давлениях, использовать различную по природе газовую атмосферу (статическую или поток различной скорости).

3 ДТА является экспресс-методом. Этот калориметрический метод достаточно быстрый и, в сравнении со многими другими калориметрическими методами, недорогой.

Несмотря на очевидные достоинства дифференциального термического анализа, существует ряд недостатков, связанных как и с конструктивными особенностями приборов, так и с методикой постановки экспериментов. Основной проблемой данного метода (как и большинства калориметрических методов анализа) являются неизбежно возникающие «утечки тепла».

В теории, тепловой поток от исследуемого образца в полном объеме должен проходить через измерительный датчик калориметра. В случае с ДТА таким тепловым потоком идет через теплопроводящую колонку

между термостатом (оболочкой) и измерительными ячейками.

В реальных приборах теплоперенос отчасти осуществляется и другими путями, не учитываемыми термостатом – т.е. происходят тепловые утечки, которые что создает дополнительную погрешность в процессе измерений. В частности, в рассматриваемом приборе теплопередача между ячейками и оболочкой осуществляется не только за счет теплопроводности колонки, но также путем теплового излучения и конвекции (свободной и вынужденной, когда эксперимент проводится в потоке газа).

Двойная конструкция измерительной ячейки ДТА не позволяет полностью исключить эффект тепловых потерь по следующим причинам:

1 невозможность конструирования и производства абсолютно симметричных измерительных ячеек,

2 невозможность подбора инертного образца сравнения, по физическим свойствам полностью идентичный исследуемому образцу.

Эти факторы приводят к тому, что температура измерительных ячеек немного различается, а значит, различается и количество теплоты, переносимое между ячейками и оболочкой, в том числе и путем теплового излучения и конвекции.

Наличие «тепловых утечек» не только вносит погрешность в экспериментальные данные, но и приводит к необходимости многократной калибровки прибора, что также можно отнести к недостаткам метода, поскольку проведение калибровки связано с дополнительными временными и материальными затратами. Постоянная калибровка прибора в конкретных условиях эксперимента необходима для более точного определения теплового потока из экспериментальных данных.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) осуществлялся со скоростью нагрева  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  в температурном интервале  $20\text{-}700^{\circ}\text{C}$ .

### 2.5.2. Рентгенофазовый анализ.

Рентгенофазовый анализ (РФА) применяется с целью нахождения различных фаз в исследуемом веществе, и основывается на анализе дифракционной картины, полученной после прохождения рентгеновского излучения через образец. Такой анализ основан на явлении дифракции - отклонения света от прямолинейного направления распространения при прохождении вблизи препятствий, в данном случае кристаллической решетки искомым фаз. Наглядная демонстрация данного явления наблюдается при прохождении параллельного светового потока через дифракционную решётку, результатом будет набор параллельных линий разной интенсивности. Аналогичное явление наблюдается при рассеянии рентгеновского излучения, используемого в рентгенофазовом анализе, в котором в качестве рассеивателя выступает кристаллическая решетка фазы. При этом интенсивные пики рассеяния наблюдаются тогда, как выполняется условия Вульфа — Брэгга (рис.2.7):

$$2d \cdot \sin 2\theta = n\lambda ,$$

где  $d$  – расстояние между соседними кристаллографическими плоскостями, м;

$\theta$  – угол, под которым наблюдается дифракция, град.;

$n$  – порядок дифракции;

$\lambda$  – длина волны монохроматических рентгеновских лучей, падающих на кристалл, м.

Рис. 2.7. Схема падения ( $\theta$ ) и отражения рентгеновского луча.



Рассмотрим процесс взаимодействия порошка (или мелкокристаллического материала) с монохроматическими рентгеновскими лучами, в каждый момент времени для каждого набора плоскостей излучения найдётся некое число кристаллов или зерен, с выполненным условие Вульфа-Брэгга. В связи с этим, под углом  $\theta$  будет наблюдаться дифракционный максимум для данного набора плоскостей, характеризующийся разной интенсивностью. Угловое положение максимума будет определяться расстоянием между соседними кристаллографическими плоскостями, а последнее – геометрией кристаллической решетки.

Если обозначить плоскости кристаллической решетки  $H = nh$ ,  $K = nk$ ,  $L = nl$ , а индексами  $hkl$  в  $n$ -ном порядке 5 «отражения», то интегральная интенсивность рефлекса  $I_{HKL}$ , определяется выражением:

$$I_{HKL} = C L(\Theta) |F_{HKL}|^2 P_{HKL} e^{-2M} A(\Theta),$$

где  $C$  – общий для всех линий дифрактограммы множитель, зависящий от длины волны излучения;  $|F_{HKL}|^2$  - структурный фактор

$$F_{HKL} = \sum_{j=1}^N f_j \cdot e^{2\pi i(Hx_j + Ky_j + Lz_j)},$$

где  $f_j$  – атомная амплитуда рассеяния, зависящая от порядкового номера элемента;  $x_j$ ,  $y_j$ ,  $z_j$  - координаты базисных атомов;  $P_{HKL}$  – фактор повторяемости, учитывающий число эквивалентных плоскостей, дающих одну и ту же дифракционную линию и зависящий от типа кристаллической решетки и сорта плоскостей;  $e^{-2M}$  – температурный фактор;  $A(\theta)$  – фактор поглощения, зависящий от исследуемого вещества, длины волны излучения и метода съемки [36].

Интенсивность рефлекса зависит, кроме указанных выше факторов, от конструктивных особенностей и режима работы рентгеновского аппарата: тока через трубку; напряжения на трубке; размера щелей, режима работы счетчика квантов рентгеновского излучения, скорости вращения образца и счетчика. Наконец, интенсивность рефлекса определяется количеством данной фазы.

Если исследуемый объект состоит из нескольких фаз, то каждой фазе будет соответствовать своя собственная дифракционная картина. В этом случае на рентгенограмме присутствуют пики всех фаз образца. Интенсивность рефлексов каждой фазы будет зависеть от ее количества в исследуемой смеси и степени кристаллизации.

Рентгенофазовый анализ проводился с использованием дифрактометра D8 Advance  $\lambda=1,5406$  А на медном излучении

### 2.5.3. Растровая электронная микроскопия

Принцип работы растрового электронного микроскопа (РЭМ) был изложен ещё в начале XX века, согласно ему, в результате воздействия зонда с поверхностью образца, по точкам, формируется изображение исследуемой поверхности или структуры. Несмотря на это, техническая возможность реализовать надежные и точные электронные микроскопы появилась только в 70-х годах, и это событие позволило «увидеть» вещество вплоть до молекулярного строения. Что было невозможно в эру оптических микроскопов.

При взаимодействии электронного зонда электронного микроскопа с исследуемым образцом создаются ответные излучения, в частности отраженные и вторичные электроны и рентгеновские лучи (схема образования данных излучений представлена на рис.2.8.). Регистрация этих излучений позволяет строить итоговое изображение. Как итог, для моделирования изображения не используются оптические системы, а масштаб определяется только за счет точности испускаемого пучка электронов и чувствительности приборов, регистрирующих ответные излучения. [39]

Рис.2.8. Схема образования вторичных сигналов при взаимодействии электронов зонда с веществом мишени.

В целях предотвращения рассеивания пучка электронов, в конструкции РЭМ предусмотрена вакуумная камера микроскопа с рабочим давлением в  $10^{-5}$  торр или меньше. [40] Фокусировка электронного пучка происходит за счет конденсорных линз, формируя зонд с конечным диаметром на мишени порядка нанометров. Перемещение зонда по мишени реализовано с помощью электромагнитов, по схожему принципу с расстром аналогового телевизора. Упрощенная схема устройства РЭМ показана на рис 2.7.

Рис.2.7. Упрощенная схема РЭМ

Разрешение РЭМ, помимо размера зонда, так же определяется точностью его перемещения. Ответная реакция мишени, образованная в результате воздействия пучка электронов, регистрируется соответствующими датчиками для последующей обработке и преобразованию в интенсивность на итоговом изображении исследуемого объекта. Величина этого вторичного сигнала будет зависеть от физических свойств поверхности образца и изменяется от точки к точке. В итоге сформированное изображение поверхности отображает топографию выбранного физического свойства мишени. Таким образом можно исследовать топографию неоднородностей дефектов и состояния поверхности: например:

- топографию поверхности (границы зерен, поры, трещины, неоднородности состава и др.) - в отраженных или вторичных электронах;
- распределение элементного состава по поверхности образца - в характеристическом рентгеновском излучении;
- распределение донорных или акцепторных центров - по величине поглощенного тока;
- топографию магнитной доменной структуры - во вторичных электронах и пр.[41]

Регистрация рентгеновского излучения осуществляется с помощью двух типов систем:

- кристалл-дифракционные спектрометры, с сцинтилляционным детектором на основе монокристалла йодистого натрия, активированного таллием.
- энерго-дисперсионные системы на полупроводниковых детекторах.

Второй вариант имеет более низкое энергетическое разрешение, однако обладает возможностью всего спектра излучений без перемещения образца, что послужило его широкому распространению.

Для подтверждения элементного состава композиционного материала, полученный порошок состава Fe - 1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  использовали метод энерго-дисперсионного анализа (EDX)

### 3. Результаты эксперимента

#### 3.1. Синтез композиционных порошков железо-оксид алюминия.

##### 3.1.1. Получение порошков методом распылительной сушки.

После распыления проведен рентгеноструктурный анализ Рис.3.1.

Рис.3.1 - Рентгенограмма порошка после распыления.

Как видно из рисунка 3.1, на дифрактограмме присутствуют пики характерные для нитрата железа.

Изображения порошков после распыления представлены на Рис.3.2, частицы после распыления имеют сферическую форму. Размеры порошков, состоящих из нитратов железа и алюминия, лежат в пределах от 2 до 10 мкм.

Рис.3.2 - Электронномикроскопические изображения частиц порошка после распыления: увеличение 1кx (а), увеличение 6 кx (б).

### 3.1.2. Термическая обработка с целью получения оксидного порошка

После полученный порошок, состоящий из смеси нитратов железа и алюминия подвергался термической обработке в окислительной атмосфере, с целью разложения нитратов до оксидов. Для выбора температуры термической обработки проведен дифференциальный термический анализ, результаты представлены на рисунке 3.3. На кривых ДТА присутствуют несколько эндотермических эффектов, которые соответствуют температурам дегидратации кристаллизованной воды (для нитрата железа -  $76^{\circ}\text{C}$ ), температурам разложения нитратов железа ( $177^{\circ}\text{C}$  и  $190^{\circ}\text{C}$ ).

Рис.3.3 - Результаты ДТА для нитрата железа, нитрата циркониила и порошков после распылительной сушки.

После температуры  $300^{\circ}\text{C}$ , не происходит никаких превращений, связанных с термическими эффектами. Исходя из этого температура термической обработки выбиралась с запасом и составила  $400^{\circ}\text{C}$ . Результаты проведенного рентгеноструктурного анализа подтверждают полное разложение солей до оксидов (Рис.3.3).

Рис.3.4 - Рентгенограмма порошка после термической обработки в окислительной атмосфере.

На рентгенограмме (Рис.3.4) присутствуют пики только оксида железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Из-за малой концентрации и малого размера, оксид алюминия не детектируется прибором.

Рис.3.5 - Порошки оксидов железа и алюминия (а) увеличение 2кх, (б) увеличение 25кх.

На рисунке 3.5 представлены изображения со сканирующего электронного микроскопа. Частицы оксидного порошка имеют сферическую форму, размер которых лежит в диапазоне от 1 до 10 мкм.



### 3.1.3. Восстановление оксидного порошка

Для восстановления оксидного порошка до металлического, проводилась термическая обработка при температуре 750°C в атмосфере водорода. При данном виде термической обработки происходит восстановления только оксидов железа, оксид алюминия не восстанавливается водородом и остается в качестве упрочняющей фазы. Результаты рентгеноструктурного анализа подтверждают полное восстановление оксида железа до металлического. На рентгенограмме (рисунок 3.6) присутствуют только пики, соответствующие чистому железу. Из-за малой концентрации и малого размера, оксид алюминия не детектируется прибором.

Рис.3.6 - Рентгенограмма порошка после восстановительного отжига.

Рис. 3.7 - Порошок после восстановительно отжига при различном увеличении (а) увеличение 1 кх, (б) увеличение 15 кх.

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии показали, что после восстановления порошок в основном состоит из распавшихся агломератов, со средним размером частиц 1мкм (рисунок 3.7). Но также встречаются агломераты со средним размером частиц 10 мкм (рисунок 3.7(а)).

Проведено картирование по элементам (рис. 3.8) для изучения распределения компонентов порошка.

Рис. 3.8 – Изображение восстановленного порошка (а); картирование на этом участке по Fe (б), Al(в) и O(г)

Результаты картирования подтверждают, что оксид алюминия равномерно распределен по всему объему композиционного материала.

### 3.2. Получение и исследование свойств сварных швов.

В соответствии с процедурой, описанной выше, проволоки с различным содержанием оксида алюминия были изготовлены из полученного порошка. Конечное содержание оксида алюминия в проволоке составляло 2,5 мас.%, 1,2 мас.% и 0,6 мас.% (Из исходного порошка Fe-10, 5, 2,5 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответственно). Для сравнения изготовлена проволока с чистым железным порошком.

Наплавка получена методом аргонодуговой сварки. На рис.3.9 показаны микроструктуры центральной зоны сварного шва.

Рисунок 3.9 Микроструктура центральной зоны сварного шва. Сварные швы были изготовлены с использованием сварной проволоки с содержанием оксида алюминия 0 (a), 0,6 (b); 1,2 (c) и 2,5 мас.% (d).

В исходном шве при использовании проволоки без добавления оксида алюминия основными структурными составляющими являются зернограничный феррит и бейнитно-мартенситная структура. При добавлении оксида алюминия для бейнитная составляющая практически исчезает, а доля феррита увеличивается, также в структуре появляется выраженный игольчатый феррит. Наблюдается также очевидное укрупнение микроструктуры.

На рисунке 3.10 показана микроструктура сварных швов вблизи зоны термического влияния. С добавлением оксида алюминия игольчатая структура становится более выраженной; размер структурных компонентов значительно увеличивается. Увеличение полиэдрической фракции феррита и уменьшение доли бейнитно-мартенситного компонента вместе с общим укрупнением микроструктуры можно

объяснить только уменьшением скорости охлаждения сварочной ванны, что имеет место, скорее всего, из-за к изменению теплофизических характеристик электрода и сварочной ванны при добавлении неметаллических частиц.

Рисунок 3.10. Микроструктура зоны сварки вблизи ЗТВ, выполненная с использованием сварной проволоки, содержащей 0 (а), 0,6 (b); 1,2 (c) и 2,5 мас.% (d) оксида алюминия.

На рис.3.11 приведены профили микротвердости вдоль сварного шва до основного металла. Существует очевидная корреляция значений твердости с микроструктурой. Сварка с бейнитно-мартенситной структурой (рис.3.9 (а), 3.10 (а)), полученная с использованием сварной проволоки без добавления оксида, имеет максимальную твердость. Структура с большой объемной долей полиэдрического феррита имеет минимальную твердость (рис. 3.9 (d), 3.10 (d)), полученную с максимальным содержанием оксида алюминия.

Рисунок 3.11. Профиль микротвердости через зоны сварки.

На рисунке 3.12 показаны значения микротвердости сварного шва в зависимости от содержания оксида алюминия в сварной проволоке. Твердость сварных образцов при содержании оксида алюминия от 0 до 1,2 мас.% Почти в 1,5 раза превышает твердость основного материала, что связано с образованием неравновесной бейнитной мартенситной структуры из-за высокой скорости охлаждения. Когда содержание оксида алюминия составляет 2,5 мас.%, Твердость сварного материала выше, чем твердость основного материала, всего лишь на 10%.

Рисунок 3.12. Зависимость микротвердости сварного соединения от содержания оксида алюминия в сварочной проволоке.

### 3.3. Обсуждение результатов.

Несмотря на то, что влияние добавок оксида алюминия на образование игольчатого феррита в расплаве железа окончательно не изучено, очевидно, что с добавлением оксида алюминия игольчатая структура становится более выраженной; размер структурных компонентов значительно увеличивается. Увеличение полиэдрической фракции феррита и уменьшение доли бейнитно-мартенситного компонента вместе с общим укрупнением микроструктуры можно объяснить только уменьшением скорости охлаждения сварочной ванны, что имеет место, скорее всего, из-за изменения теплофизических характеристик электрода и сварочной ванны при добавлении неметаллических частиц.

Как отмечено выше, оксид алюминия считается неметаллическим включением, который потенциально активен для образования игольчатого феррита, однако, как можно видеть на рис.4.10(d), в структуре с максимальным содержанием оксида алюминия (2,5%) имеется значительная объемная доля внутригранулярного игольчатого феррита (IF) (рис.3.10, d). Принимая во внимание широкие спектры полиморфных модификаций оксида алюминия, активность неметаллического включения для зарождения игольчатого феррита может быть вызвана не только его химическим составом, но и кристаллической структурой, и этот вопрос требует дальнейшего изучения. Кроме того, как известно, вероятность образования игольчатого зародыша феррита на неметаллических включениях резко возрастает с увеличением размера неметаллических частиц до 1-2 мкм. По-видимому, при высоких температурах агломерация и спекание частиц наноразмерных оксидов алюминия образовывали более крупные частицы, которые служили центрами зародышеобразования для игольчатого феррита.



## Общие выводы

1. Методом термохимического синтеза получены порошки на основе железа, содержащие до 10% равномерно распределенного в структуре порошка наноразмерного оксида алюминия.
2. Получены сварочные проволоки с содержанием 0, 0,6; 1,2 и 2,5 мас.% оксида алюминия. Проведена наплавка полученных проволок методом аргоновой сварки.
3. Проведен анализ микроструктуры центральной зоны сварного шва и зоны вблизи ЗТВ, находящейся непосредственно в контакте с основным металлом. Получена зависимость микротвердости сварного соединения от процента содержания оксида алюминия в сварной проволоке.
4. Показано, что основным эффектом добавления оксида алюминия к сварочной проволоке является укрупнение структуры сварного шва, которая, по-видимому, связана со значительным изменением теплофизических характеристик электрода и сварочной ванны.
5. Показано, что добавление оксида алюминия к сварочной проволоке привело к инициированию образования внутригранулярного игольчатого феррита в сварном материале, а эффект дисперсного упрочнения из-за ингибирования роста зерен и движения дислокаций не был выражен, что в целом приводит к более равномерному распределению твердости по зонам сварного шва.



## Литература

- [1] G. Sundararajan, R. Vijay and A.V. Reddy // *Cur. Sci.* 105 (2013) 8.
- [2] D.W. Lee, O. Tolochko, C.J. Choi and B.K Kim // *Powder Metall.* 45 (2002) 3.
- [3] Y.S. Xu et al. // *Advanced Materials Research* 887-888 (2014) 32.
- [4] K.A. Darling, M. Kapoor, H. Kotan, B.C. Hornbuckle, S.D. Walck, G.B. Thompson, M.A. Tschopp, L.J. Kecskes // *J. Nucl. Mater.* 467 (2015) 205.
- [5] B. Beidokhti, A.H. Koukabi, A. Dolati // *Mater. Charact.* 60 (2009) 225.
- [6] M.V. Abramov, S.B. Maslennikov, V.B. Kireev // *Металловедение и термическая обработка металлов* 2 (1981) 59.
- [7] M. Fattahi, N. Nabhani, M.R. Vaezi, E. Rahimi // *Mater. Sci. Eng. A* 528 (2011) 8031.
- [8] B.A. Wang, N. Wang, Y.J. Yang, H. Zhong, M.Z. Ma, X.Y. Zhang, R.P. Liu // *Mater. Sci. Eng. A* 692 (2017) 168.
- [9] M. Fattahi, N. Nabhani, E. Rafiee, M. Nasibi, E. Ahmadi, Y. Fattahi // *Mater. Chem. Phys.* 146 (2014) 105.
- [10] M. Fattahi, N. Nabhani, M. Hosseini, N. Arabian, E. Rahimi // *Micron.* 45 (2013) 107.
- [11] H. Bhadeshia and R. Honeycombe, *Steels: Microstructure and Properties* (Elsevier Ltd, 2017).
- [12] S.S. Babu // *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8 (2004) 267.

[13] T. Pan, Z.-G. Yang, C. Zhang, B.-Z. Bai, H.-S. Fang // Mater. Sci. Eng. A 438–440 (2006) 1128.

[14] D.Loder, S.K. Michelic, C. Bernhard // J. of Mater. Sci. Resear. 6(1) (2017) 24.

[15] ГОСТ 2601—74 Сварка металлов. Основные понятия. Термины и определения Введ. 01.01.1975.— М.: Изд-во стандартов, 2015.—стр.2.

[16] Смирнов, В. В. Оборудование для контактной сварки : справочное пособие / В. В. Смирнов. — СПб.: Энергоатомиздат, 2000. — 848 с

[17] Выбор порошковой проволоки [электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.lincolnelectric.com/ru-ru/support/welding-how-to/Pages/flux-cored-wire-selection-detail.aspx> - (Дата обращения 06.05.2018)

[18] Винокуров, В.А. Сварные конструкции. Механика разрушения и критерии работоспособности Под ред. Б. Е. Патона./ Винокуров В.А., Куркин С.А., Николаев Г.А. — М.: Машиностроение, 1996. — 570 с.: ил.

[19] Глизманенко Д.Л. Сварка и резка металлов./ Глизманенко Д.Л. — 5-е изд., перераб. — М.: Профтехиздат, 1962. — 448 с.: ил.

[20] Суптель А. М. Механизированная сварка порошковой проволокой./ Суптель А. М. - Киев : Наукова думка. 1976.

[21] Шинкарев Б. М. Сварка строительных металлоконструкций порошковой проволокой./ Шинкарев Б. М., Киев : Будивельник. 1978..

[22] Брот. К. А. Технология изготовления порошковой проволоки/ К. А. Брот. И. С. Сорвачев // Актуальные проблемы авиации и космонавтики - Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М. Ф. Решетнева. - 2014 – Красноярск – С.95

[23] Takamura J., Mizoguchi S. Roles of oxides in steels performance – Metallurgy of oxides in steels // Proc. 6th Int. Iron and Steel Cong., ISIJ,

Tokyo. – 1990. – Vol. 1. – P. 591–597.,

[24] Microstructurecontrol of steels through dispersoid metallurgy using novel grain refining alloys / O. Grong, L.Kolbeinsen, C. van der Eijk., G. Tranell // ISIJ Int. – 2006. – No 46. – P. 824–831

[25] Effectof inclusion size on the nucleation of acicular ferrite in welds / T.K. Lee, H.J. Kim, B.Y. Kang, S.K. Hwang // II ISIJInt. – 2000. – 40. – P. 1260–1268,

[26] Influence of aluminum content on the characterization of microstructure and inclusions in high-strength steel welds / W. Vanovsek, C. Bernhard, M. Fiedler, G. Posch // Welding in the World. – 2013. – 57, Is. 1. – P. 73–83.

[27] Головки В.В., Влияние нановключений на формирование структуры металла швов ферритно-бейнитных сталей (Обзор) / Головки В.В., Григоренко Г.М., Костин В.А // Зб. наук. праць НУК. – 2011. – No 4. – С.72

[28] Головки В.В., Степанюк С.Н., Ермоленко Д.Ю. Технология сварки высокопрочных низколегированных сталей с введением титаносодержащих инокуляторов // Наноразмерные системы и материалы в Украине / Ред. А.Г. Наумовец (глав. ред.); НАН Украины. – Киев: Академперіодика, 2014. – С. 395–399

[29] Григоренко Г.М., Влияние нанопорошковых инокуляторов на структуру и свойства литого металла высокопрочных низколегированных сталей / Г.М. Григоренко, В.А. Костин, В.В. Головки и др. // Современ. электрометаллургия. – 2015. – No 2. – С. 32–41

[30] Кузнецов В.Д. Структура и свойства металла сварного шва, модифицированного нано- оксидами / В.Д. Кузнецов, Д.В. Степанов // Автоматическая сварка. – 2015. – № 11. – С. 19–24.

[31] Гусева. Н.А. Методы получения наноразмерных материалов. Курс лекций Курс лекций. «Уральский государственный университет им. А.М. Горького» - Екатеринбург – 2007 – С. 79с.

[32] Рудской А.И., Методы получения и исследования металлических наноматериалов : учеб.пособие / А.И. Рудской [и др.]. - СПб : Изд-во Политехн. Ун-та, 2012.-77 стр.

[33] <http://weldzone.info/technology/production/254-electrodes>

[34] У. Уэндландт, Термические методы анализа./ Пер. с англ. под редакцией В. А. Степанова и В. А. Берштейна – Издательство «Мир», 526 с, (1978)

[35] Шаталова Т. Б., Методы термического анализа./ Шаталова Т. Б., Шляхтин О. А., Веряева Е.// Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова. Москва, 2011. – 72 с.

[36] Ковба Л.М., Рентгенофазовый анализ./ Ковба Л.М., Трунов В.К. - М.: Изд-во Моск.ун-та, 1976. - 183 с

[37] A.B.D. Nandiyanto, K. Okuyama, Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges, Advanced Powder Technology 22(2011) 1-19

[39] Вознесенский Э. Ф. Методы структурных исследований материалов. Методы микроскопии : учебное пособие / Э. Ф. Вознесенский, Ф. С. Шарифуллин, И. Ш. Абдуллин; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. –Казань : Изд-во КНИТУ, 2014. – ISBN978-5-7882-1545-7

[40] Суворов, Э.В. Физические основы современных методов исследования реальной структуры кристаллов / Э.В.Суворов. – Черноголовка: Изд-во. ИПХФ РАН, 1999. –231с

[41] Суворов, Э. В. Материаловедение: методы исследования структуры и состава материалов : учебное пособие для академического бакалавриата / Э. В. Суворов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018. — 180 с. — (Серия : Бакалавр. Академический курс). — ISBN 978-5-534-06011-9.