

Майстро Алексей Сергеевич

**РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ СВАРОЧНЫХ ПРОВОЛОК С
ФТОРИДАМИ И БОРИДАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МОДИФИКАТОРОВ
ДЛЯ ДУГОВОЙ СВАРКИ
ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ**

Специальность 05.02.10 – Сварка, родственные процессы и технологии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук



Москва – 2020

Работа выполнена на кафедре теории и технологии сварки материалов
ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра
Великого» г. Санкт-Петербург.

Научный руководитель: доктор технических наук
ПАРШИН Сергей Георгиевич
ФГАОУ ВО «СПбПУ», профессор

Официальные оппоненты: доктор технических наук
КОБЕРНИК Николай Владимирович
МГТУ им. Н.Э. Баумана, профессор

кандидат технических наук
Бродягин Владимир Николаевич
ООО «АЦГХ», генеральный директор

Ведущая организация: **РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М.
Губкина, г. Москва**

Защита состоится «26» ноября 2020 г. в 14:30 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.141.01 при Московском государственном
техническом университете имени Н.Э. Баумана по адресу: 105005, г. Москва,
2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1.

Телефон для справок: (499) 267-09-63.

Ваш отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенный печатью
организации, просим направлять на имя ученого секретаря диссертационного
совета по указанному адресу.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана
и на сайте <http://www.bmstu.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук



Щипаков Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Сварка ответственных конструкций из высокопрочных сталей со сложной системой легирования затрудняется из-за повышенной чувствительности к образованию холодных трещин, поддерживаемых водородом, наличием микрохимической и микроструктурной неоднородности, ростом зерна в зоне термического влияния и образованием закалочных структур. Эти явления снижают усталостную прочность, пластичность и ударную вязкость сварных соединений, что ухудшает надежность и работоспособность нефтегазового, нефтехимического, энергетического оборудования и судовых конструкций.

Большой вклад в исследования свариваемости высокопрочных легированных сталей внесли ученые ведущих научных центров РФ, среди которых ЦНИИ КМ «Прометей», МГТУ им. Н.Э. Баумана, СПбПУ, ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина, ЦНИИТМАШ, ИМЕТ им. А.А. Байкова, многие ВУЗы. Академики Николаев Г.А., Горынин И.В., Лякишев Н.П. подчеркивали важность проблем свариваемости высокопрочных и хладостойких сталей из-за снижения пластичности, ударной вязкости, возникновения холодных трещин.

Для решения проблем свариваемости легированных сталей бейнитного и мартенситного класса необходима разработка специальных сварочных материалов, которые обеспечивают активную металлургическую обработку сварочной ванны, рафинирование, раскисление, модифицирование с формированием благоприятной микроструктуры шва. При этом влияние галогенидосодержащих соединений редкоземельных металлов на процесс дуговой сварки, микроструктуру и свойства сварных соединений исследованы недостаточно, что обуславливает актуальность настоящей работы.

Цель работы: Улучшение технологических свойств сварочной дуги, ударной вязкости и микроструктуры сварных соединений высокопрочных сталей путем разработки композиционных сварочных проволок с редкоземельными модификаторами микроструктуры.

Задачи работы:

Выполнить анализ свариваемости высокопрочных сталей, способов улучшения механических свойств сварных соединений и технологических свойств сварочной дуги за счет сварочных материалов.

1. Исследовать металлургические процессы и фазовый состав сварочной ванны при введении фторидов и боридов редкоземельных и щелочноземельных металлов при дуговой сварке.

2. Разработать композиционные сварочные проволоки и технологию их производства.

3. Исследовать технологические свойства композиционных сварочных проволок, свойства сварных соединений высокопрочной стали.

Методы исследований. Для дуговой сварки в среде защитных газов и под слоем флюса использовали пластины стали класса прочности К55 и К60 с разделкой С17, С24 по ГОСТ 14771-76 и С21 по ГОСТ 8713-79 толщиной 14-21,3 мм. Наноконпозиционные покрытия наносили электрохимическим способом из коллоидных никельсодержащих электролитов на проволоку Св-08Г2С, ESAB

AristoRod 12.50 диаметром 1,2 мм и ESAB AristoRod 12.24 диаметром 3,0 мм. Исследования капельного перехода производили теневым и прямым методом с помощью видеокамеры «Photron» с частотой съемки до 20 кГц. Напряжение дуги и силу тока измеряли с помощью цифрового осциллографа и программы «Diadem 10.1» с частотой 50 кГц. Для механических испытаний по ГОСТ 6996-66 применяли разрывную машину Tinius Olsen Model 602, маятниковый копер PH450, твердомер EMCOTEST DuraScan-20, химический состав определяли оптико-эмиссионным спектрометром Bruker Q4 TASMANN. Металлографические исследования проводили на микроскопе Reichert-JungMeF3A при увеличении до 500 крат с программой автоматического анализа Thixomet PRO согласно ASTM E 1245-03. Рентгеноструктурный анализ покрытий проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance. Термодинамические расчеты производили с помощью программ FACT (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics) и "Терра", обработку результатов производили с помощью Excel и MathCAD.

Ценность выполненных исследований. Исследования и разработки подтвердили перспективность применения композиционных сварочных проволок в производстве сварных конструкций из высокопрочных и хладостойких сталей в целях повышения надежности при эксплуатации в условиях напряженного состояния, ударных нагрузок и низких температур.

Научная новизна:

1. На основе термодинамического моделирования металлургических процессов и фазового состава сварочной ванны обнаружено, что при плавлении композиционного покрытия проволоки с частицами фторидов и боридов редкоземельных и щелочноземельных металлов в сварочной ванне в результате металлургических процессов образуются термодинамически устойчивые тугоплавкие оксиды и сульфиды редкоземельных и щелочноземельных металлов, которые влияют на процесс первичной кристаллизации и приводят к измельчению микроструктуры сварного шва.

2. Термодинамическим моделированием подтверждена возможность интенсификации рафинирования сварочной ванны, уменьшения концентрации легкоплавких сульфидов и кислорода при использовании композиционных проволок с введением частиц типа $(PЗМ)F_n-(PЗМ)B_6$; $(PЗМ)F_n-(Ca, Ba, Sr, Mg)B_6$; $(PЗМ)F_n-(Ti, Zr)B_2$, образующих в сварочной ванне тугоплавкие оксиды и сульфиды редкоземельных и щелочноземельных металлов.

3. Расчетно-экспериментальным путем обнаружена возможность увеличения теплопроводности плазмы сварочной дуги, улучшения стабильности горения дуги, характеристик капельного переноса и увеличения глубины проплавления металла за счет увеличения теплопроводности и ионизации плазмы при насыщении плазмы парами диссоциации частиц фторидов и боридов редкоземельных и щелочноземельных металлов, расположенных внутри композиционного никелевого покрытия на поверхности сварочных проволок.

Практическая значимость:

1. Разработаны и внедрены в промышленное производство конструкции и составы композиционных сварочных проволок с композиционными покрытиями, содержащими фториды и бориды редкоземельных и щелочноземельных металлов

в металлической матрице, на которые получены 3 патента РФ на изобретения. Подтверждённый суммарный экономический эффект от внедрения составил около 1470 тыс. рублей в год за счет улучшения качества продукции и снижения брака.

2. Разработана технология и оборудование для электрохимического нанесения композиционных покрытий на поверхность стальных проволок малого диаметра в коллоидных электролитах, содержащих смеси дисперсных фторидов и боридов редкоземельных и щелочноземельных металлов.

3. Применение композиционных сварочных проволок позволило улучшить стабильность горения сварочной дуги, увеличить глубину проплавления металла и увеличить ударную вязкость сварных соединений высокопрочной стали К60 по шву до 17–64 %, на границе шва до 7–21 %.

Достоверность результатов работы подтверждается использованием научно-обоснованных и апробированных методик исследований, с применением стандартизированного и поверенного оборудования, сопоставлением расчетных и экспериментальных результатов, анализа и математической обработки данных.

На защиту выносятся:

1. Результаты термодинамического моделирования металлургических процессов и фазового состава сварочной ванны и плазмы сварочной дуги при дуговой сварке при введении фторидов и боридов редкоземельных и щелочноземельных металлов через расплавление композиционной проволоки.

2. Конструкции и составы композиционных сварочных проволок для дуговой сварки высокопрочных сталей, технология и оборудование для их производства методом электрохимической обработки в коллоидных электролитах с дисперсионной фазой.

3. Результаты исследований сварочно-технологических свойств композиционных проволок, свойств и микроструктуры сварных соединений высокопрочных сталей.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на семинаре кафедры «Технологии сварки и диагностики» МГТУ им. Н.Э. Баумана (г. Москва, 2019 г.), семинарах кафедры «Теория и технологии сварки материалов» ФГАОУ ВО «СПбПУ» (Санкт-Петербург, 2015–2018 гг.), III Санкт-Петербургской международной НТК «Сварочные материалы-2015», международной конференции по судостроению и разработке высокотехнологичного оборудования для освоения Арктики и континентального шельфа Offshore Marintec Russia (Санкт-Петербург, 2016), VIII отраслевом совещании «Состояние и основные направления развития сварочного производства ПАО «ГАЗПРОМ» (Москва, 2016 г.), конференции «Разработка и внедрение передовых технологий сварки и контроля качества сварных соединений на предприятиях нефтегазовой отрасли», (Санкт-Петербург, 2017), II Всероссийской конференции, посвященной 80-летию д.т.н., профессора А.П. Аммосова (Якутск, 2017).

Участие в выполнении НИР. Отдельные разделы диссертационной работы выполнялись соискателем в ФГАОУ ВО «СПбПУ» в рамках Российско-Финского проекта «Energy-efficient systems based on renewable energy for Arctic conditions» (EFREA), 2018-2019 гг., а также в 2015–2016 гг. в рамках

хоздоговорных НИР № 203315501 и № 203315502 по заказу ООО «ГазпромВНИИГАЗ» по разработке СТО Газпром 2-2.3-1104-2017 и СТО Газпром 2-2.3-1155-2018.

Внедрение результатов в производство. Результаты исследований и композиционные сварочные проволоки с фторидами и боридами редкоземельных модификаторов внедрены в промышленное производство при дуговой сварке высокопрочных сталей класса прочности К60-К65 на предприятии ООО "ТЭК-Консалтинг" (Санкт-Петербург) при сварке трубопроводов, в АО "ОКБ Электроавтоматика" им. П.А. Ефимова (Санкт-Петербург) при производстве ответственных конструкций, в ПК "ЦНТУ "Прометей" при ФГУП РНЦ "ЦНИИ КМ "Прометей" (Санкт-Петербург) при производстве судостроительной техники, положительное заключение о возможности внедрения представлено ООО "РСЗ МАЦ" (Санкт-Петербург). Подтверждённый суммарный экономический эффект от внедрения составил около 1470 тыс. рублей в год за счет улучшения качества продукции.

Личный вклад соискателя заключается в выполнении теоретических и экспериментальных исследований, разработке установки и технологии для производства композиционных проволок, расчетно-экспериментальном моделировании составов проволок, математической обработке результатов.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 15 научных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ, получены 3 патента РФ на изобретения.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка литературы из 100 наименования. Диссертация изложена на 158 страницах машинописного текста, содержит 139 рисунков и 54 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

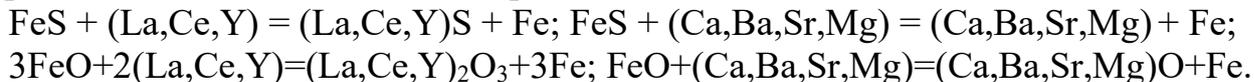
Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель работы, отражены практическая значимость, научная новизна полученных результатов, личный вклад автора, защищаемые положения, краткое содержание глав диссертации.

В первой главе выполнен анализ свариваемости высокопрочных сталей, способов улучшения стабильности горения сварочной дуги и свойств сварных соединений высокопрочных сталей, анализ влияния различных модификаторов на процесс дуговой сварки, микроструктуру и свойства сварных соединений, сформулированы задачи работы. В работах Лякишева И.В., Горынина И.В., Алешина Н.П., Лысака В.И., Патона Б.Е., Петрова Г.Л., Макарова Э.Л., Якушина Б.Ф., Прохорова Н.Н., Сефериана Д., Ito Y., Nakanishi M. подчеркивается важность решения проблемы свариваемости высокопрочных сталей и снижения чувствительности к возникновению трещин поддерживаемых водородом за счет устранения микрохимической и микроструктурной неоднородности, измельчения зерна, рафинирования межзеренных границ, снижения уровня диффузионного водорода. Для улучшения свойств сварных соединений и стабильности горения дуги можно использовать введение фторидов и боридов РЗМ, однако их

применение в составе композиционных покрытий на проволоках сплошного сечения ранее не исследовалось. Для решения проблемы требуется изучить влияние фторидов и боридов РЗМ на процессы в сварочной ванне и в плазме дуги, разработать технологию производства композиционных проволок и исследовать их влияние на процесс сварки.

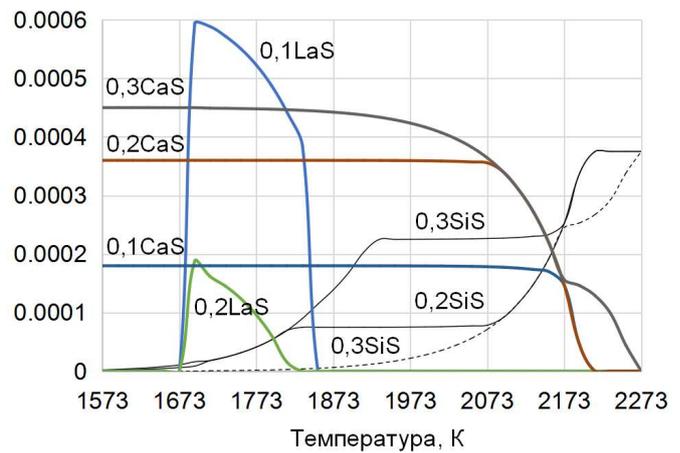
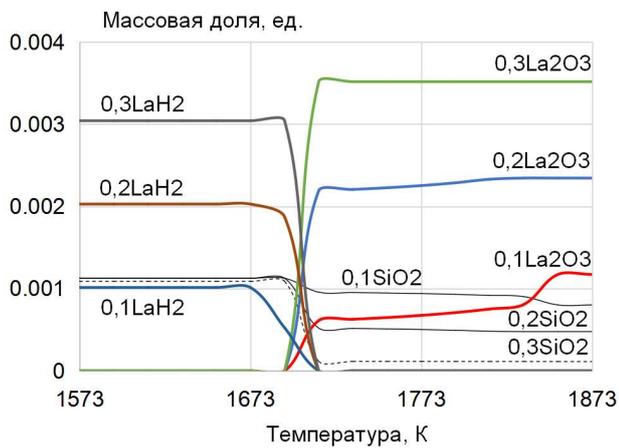
Во второй главе исследованы металлургические процессы раскисления, десульфурации, образования тугоплавких оксидов и нитридов при введении фторидов и боридов редкоземельных и щелочноземельных модификаторов, проанализированы механизмы модифицирования микроструктуры, выполнено термодинамическое моделирование металлургических процессов и фазового состава сварочной ванны. На основе работ Гольдштейна Я.Е., Гуляева Б.Б., Самсонова Г.В., Задиранова А.Н. определили группу эффективных модификаторов, в которую входят бор, редкоземельные металлы (РЗМ), щелочноземельные металлы (ЩЗМ), которые предложено вводить в виде фторидов и боридов.

Термодинамические расчеты металлургических реакций и фазового состава показали, что в равновесных системах Fe-(РЗМ)F₃-LaB₆, Fe-(РЗМ)F₃-CeB₆, Fe-(РЗМ)F₃-YB₆, основу которых составляют тугоплавкие гексабориды LaB₆, CeB₆, YB₆, CaB₆, BaB₆, SrB₆ с температурой плавления 2150-2715 °С в сварочной ванне образуются свободные элементы РЗМ, ЩЗМ и бора, нитриды LaN, BN; CeN, YN с температурой плавления 2450 - 3000 °С. Наличие в сварочной ванне La, Ce, Y, Th, а также Ca, Ba, Sr, Mg способствует реакциям десульфурации и раскисления, которые имеют высокие константы равновесия:



В результате реакций уменьшается содержание легкоплавкого сульфида FeS и растворенного вюстита FeO путем образования тугоплавких сульфидов РЗМ и ЩЗМ: La₂S₃, Ce₂S₃, Y₂S₃, CaS, BaS, SrS, MgS с температурой плавления 1890 °С и оксидов La₂O₃, CeO₂, Y₂O₃, CaO, BaO, SrO, MgO с температурой плавления 1910-2600 °С. Образование оксидов РЗМ и ЩЗМ снижает концентрацию растворенного в сварочной ванне оксида железа FeO, хрупких оксидов SiO₂. Аналогичные реакции происходят при введении фторидов LaF₃, YF₃, CeF₃, TiB₂, ZrB₂ в системах: Fe-LaF₃-(Me)B₂, Fe-CeF₃-(Me)B₂, Fe-YF₃-(Me)B₂, Fe-ThF₄-(Me)B₂, где (Me) – титан или цирконий.

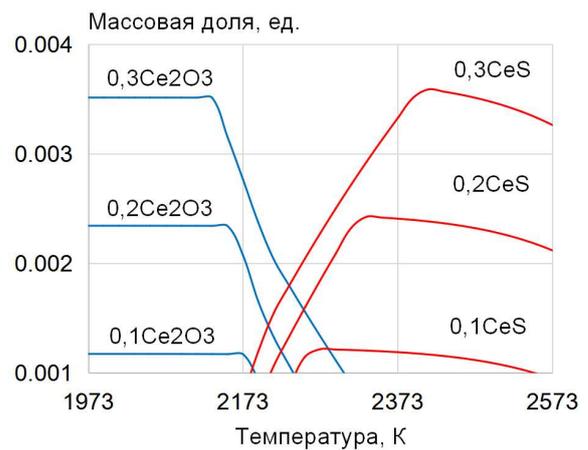
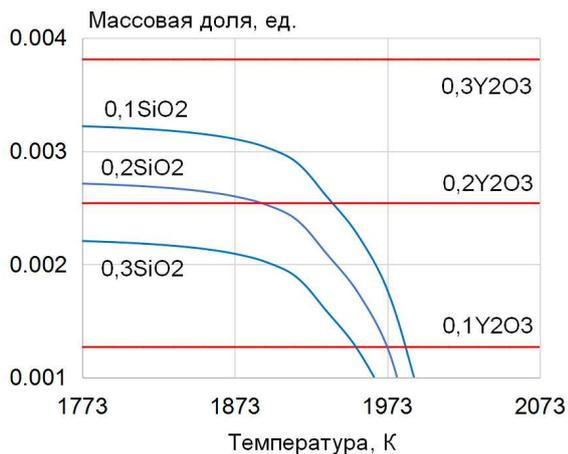
Термодинамическое моделирование фазового состава сварочной ванны в состоянии равновесия с учетом средних величин растворимости вредных веществ S, O, N показало, что введение 0,1-0,3 % лантана, 0,01-0,03 % бора, 0,01-0,03 % кальция приводит к образованию в сварочной ванне тугоплавких сульфидов и оксидов, являющихся модификаторами I рода. Одновременно снижается концентрация серы, кислорода и оксида кремния, которые уменьшают ударную вязкость, а содержание диффузионного водорода уменьшается за счет связывания в гидриды РЗМ, Рис. 1. Аналогичные металлургические процессы происходят при введении церия и иттрия, Рис. 2.



а)

б)

Рис. 1. Изменение концентрации оксидов (а) и сульфидов (б) от концентрации лантана, бора и кальция в равновесной системе, %: С (0,09), Si (0,8), Mn (1,3), S (0,02), P (0,02), O (0,06), N (0,01), H (0,005) с введением: 0,1 – (La (0,1), В (0,01), Са (0,01)); 0,2 – (La (0,2), В (0,02), Са (0,02)); 0,3 – (La (0,3), В (0,03), Са (0,03))



а)

б)

Рис. 2. Изменение концентрации оксидов (а) и сульфидов (б) от концентрации церия и иттрия в равновесной системе, %: С (0,09), Si (0,8), Mn (1,3), S (0,14), N (0,1), O (0,2), H (0,005) с введением: 0,1 – Ce/Y (0,1); 0,2 - Ce/Y (0,2); 0,3 - Ce/Y (0,3)

Переход РЗМ из сварочного материала в сварочную ванну сопровождается потерями в результате испарения и окисления, поэтому коэффициент перехода РЗМ составляет менее 0,07. Для достижения эффективной концентрации остаточного количества РЗМ в сварочной ванне масса РЗМ в электродной проволоке должна составлять 0,3-1,6 % от общей массы. Концентрация РЗМ в сварочной ванне дополнительно снижается в результате металлургических реакций РЗМ с серой, кислородом, азотом, что характеризуется коэффициентом усвоения около 0,2. Поэтому остаточная концентрация РЗМ в металле шва для эффективного модифицирования должна составлять 0,02-0,16 % при обогащении сварочной ванны РЗМ в количестве 0,1-0,8 %.

В третьей главе произвели разработку технологии производства композиционной проволоки, анализ конструкций активированных и композиционных проволок с введением РЗМ, разработали технологию электрохимического нанесения композиционных покрытий и опытную установку для электрохимической обработки проволок диаметром 0,8-3 мм. В результате создали оптимальную конструкцию проволоки, которая состоит из металлического стержня с нанесенным на поверхность композиционным покрытием из Ni-матрицы и нанодисперсных фторидов и боридов, Рис. 3, 4.

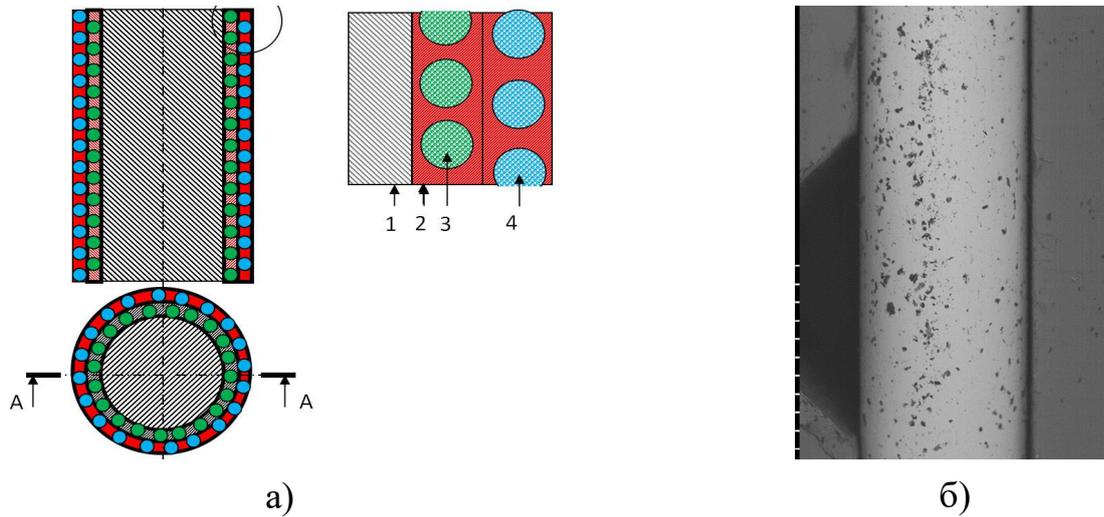


Рис. 3. Конструкция (а) и вид поверхности (б) композиционной проволоки: 1 – стержень; 2 – металлическая матрица; 3 – нанодисперсные частицы фторидов; 4 – нанодисперсные частицы боридов

На основе исследований различных электролитов и режимов разработали технологический процесс и модульную установку, которая включает: химическую очистку, травление и активацию проволоки, промывку в горячей и холодной воде, химическую активацию поверхности проволоки, нанесение композиционного покрытия, промывку, сушку в проходной печи, намотку проволоки на катушку, Рис. 4.

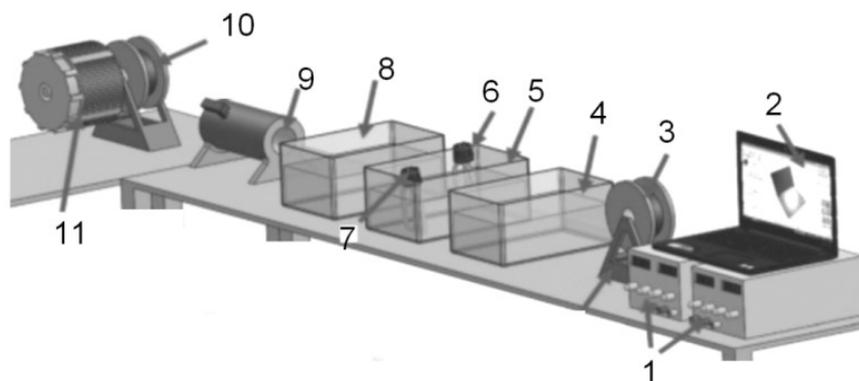


Рис. 4. Схема установки для нанесения композиционных покрытий: 1 – регулируемые источники тока; 2 – компьютер с системой контроля и управления режимами работы; 3 - кассета с исходной проволокой; 4 - ванна очистки и активации поверхности; 5 - ванна никелирования с дисперсной фазой; 6 - мешалка; 7 - нагреватель; 8 - ванна промывки; 9 – печь для осушения поверхности; 10 – кассета для намотки ; 11 – намоточное устройство



Рис. 5. Внешний вид опытных партий композиционных проволок диаметром 1,2 мм с покрытием Ni-LaF₃-LaB₆

В качестве основы электролита воду, этиленгликоль и этиловый спирт с электролитами NiSO₄·7H₂O, NiCl₂·6H₂O, H₃BO₆, Ni(BF₄)₂·6H₂O при концентрации до 180-300 г/л с введением дисперсной фазы 10-50 г/л фторидов и боридов РЗМ, Рис. 5, 6.

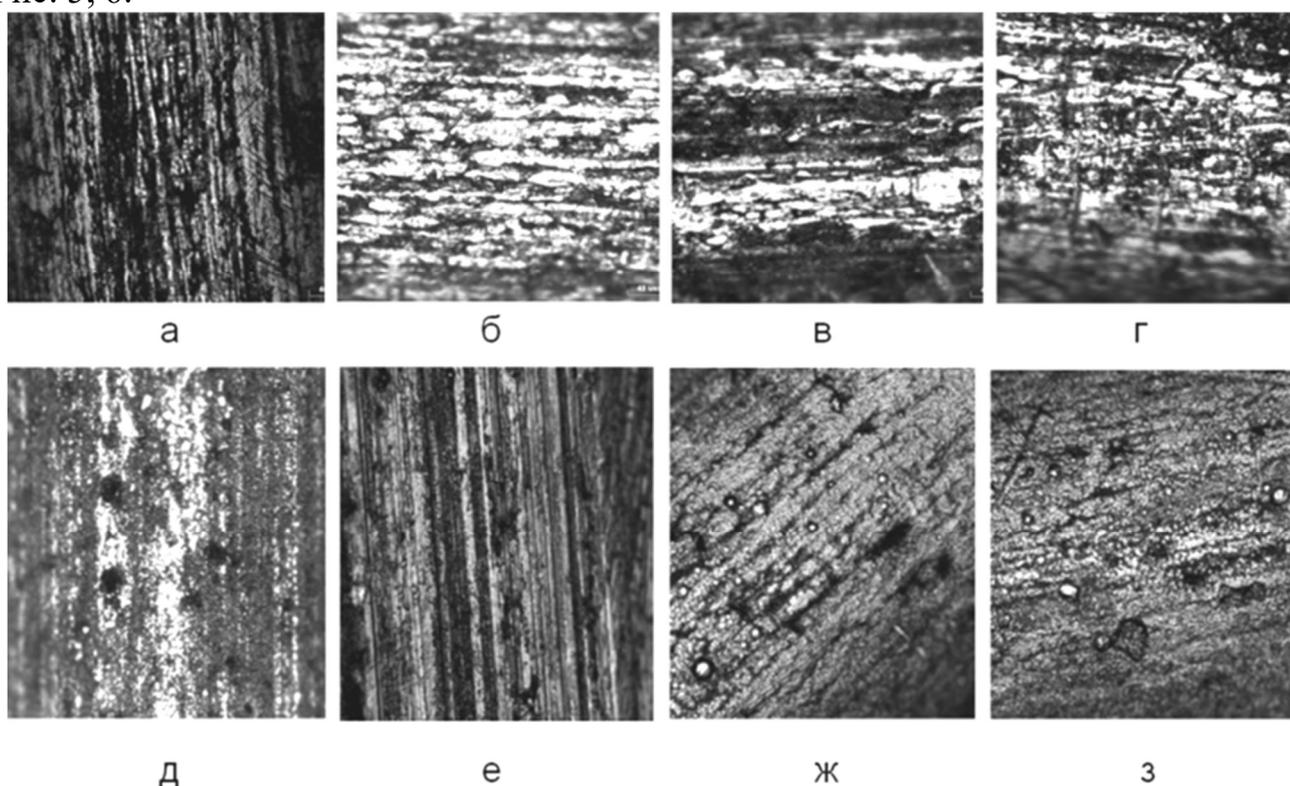


Рис. 6. Макроструктура поверхности композиционных проволоки: а) – без покрытия, б) – NiSO₄ в воде J=5A/дм², в) – Ni(BF₄)₂ в воде при J=10A/дм², г) – Ni(BF₄)₂ в воде J=20A/дм², д) – Ni(BF₄)₂ в этиленгликоле J=10A/дм², е) – Ni(BF₄)₂ в этиленгликоле J=20A/дм², ж) – Ni(BF₄)₂ в спирте J=20A/дм², з) – Ni(BF₄)₂ в спирте J=60A/дм²

В четвёртой главе исследовали технологические свойства композиционных проволок, анализ химсостава и микроструктуры покрытий, плавление проволок,

измерение сварочных токов и напряжений, влияние покрытий на глубину проплавления металла и ширину сварного шва, Рис. 7, 8.

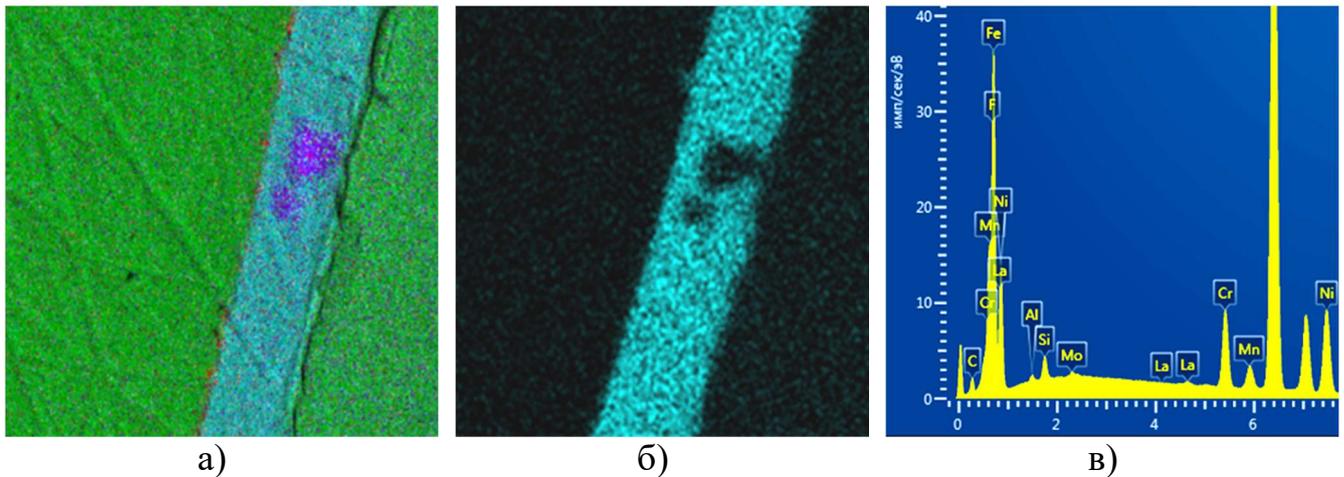


Рис. 7. Электронное изображение среза проволоки (а) и (б), композиционное покрытие с частицами LaF_3 (фиолетовым), изображение никеля (голубым) и общий вид спектра показывающий наличие элементов в составе покрытия (в)

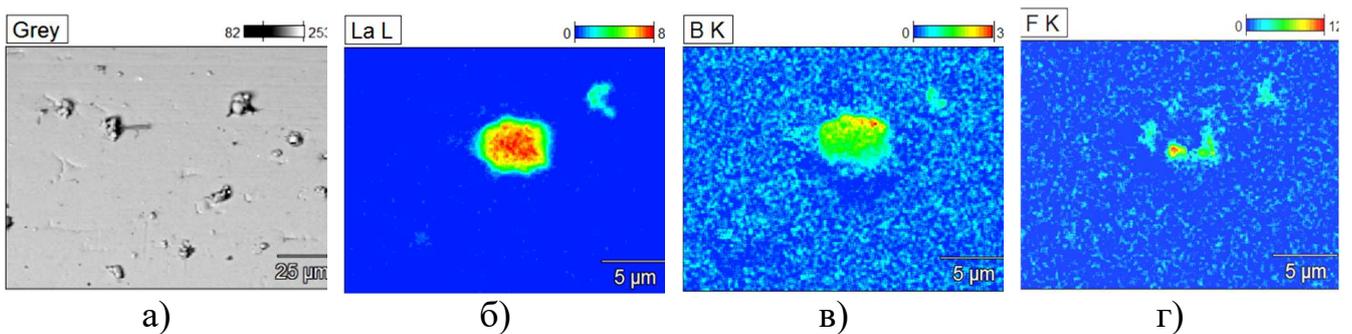


Рис. 8. Электронное изображение распределения частиц LaF_3 , LaB_6 в композиционном покрытии: изображение во вторичных электронах (а), картирование по лантану La (б), бору В (в), фтору F (г)

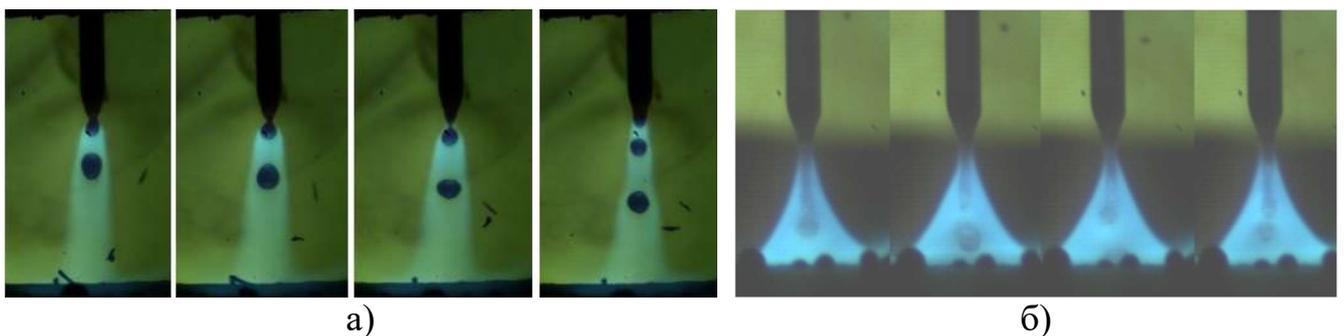


Рис. 9. Видеокадры капельного переноса. Проволока Св-08Г2С без покрытия (а) слева и с композиционным покрытием (б) справа

Исследование плавления проволоки в Ar и CO_2 показало улучшение характеристик капельного переноса и стабильности сварочной дуги, Рис. 9. Применение проволок с покрытиями при сварке в Ar и CO_2 аргоне приводит к увеличению среднего сварочного тока до 39 % и 22 % и к уменьшению напряжения дуги до 13 % и до 10 % соответственно. При наплавке проволокой G4Si1 ширина шва при скорости подачи проволоки 7–10 м/мин уменьшилась в

аргоне на 18-25 %, а в углекислом газе на 7-17 %, Рис. 10. Глубина проплавления металла увеличилась в Ar до 20–38 %, а в CO₂ – до 18–21 %, Рис. 10.

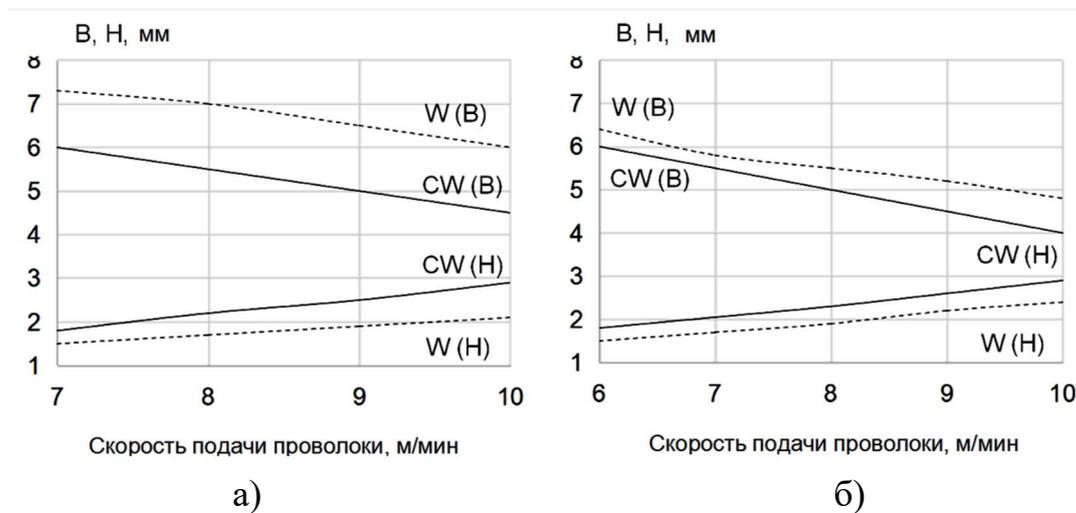


Рис. 10. Изменение средней ширины шва В и глубины проплавления Н в зависимости от скорости подачи проволоки G4Si1 без покрытия (W) и композиционной проволоки G4Si1 с покрытием Ni-LaF₃ (CW) при в аргоне (слева) и в углекислом газе (справа). Скорость сварки 1,2 м/мин

Причиной этих эффектов является увеличение теплопроводности плазмы при введении паров фторида и бориды лантана, Рис. 11.

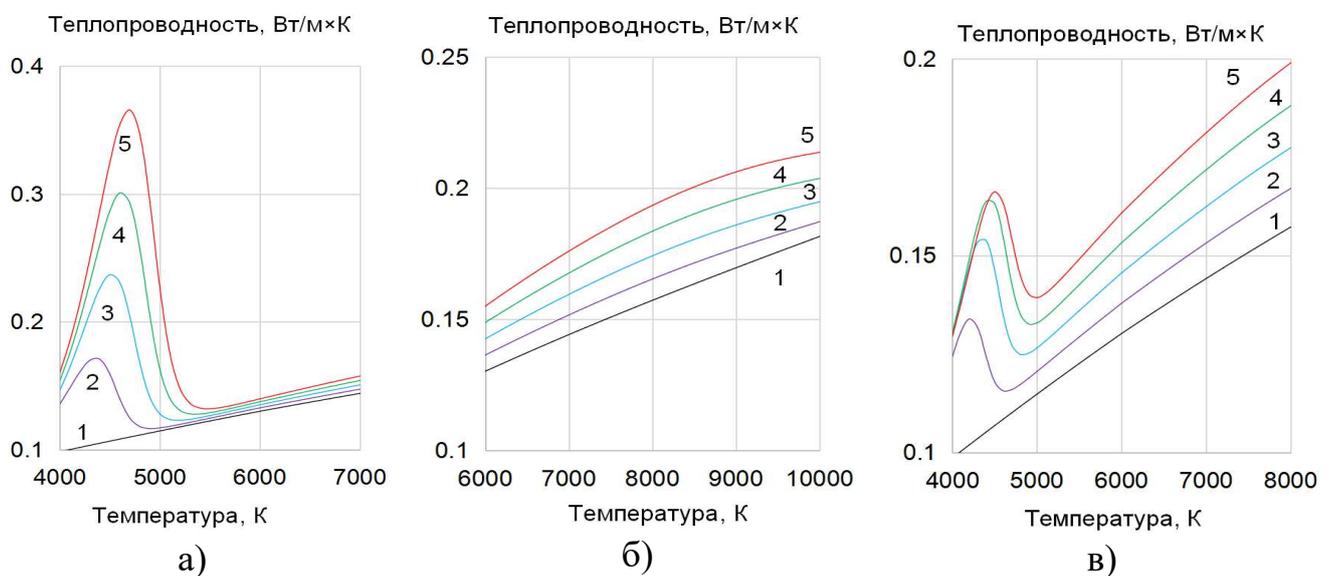


Рис. 11. Изменение полной теплопроводности равновесной системы с LaF₃ (а), LaB₆ (б), LaF₃+CaB₆ (в) в Ar+5% Fe: 1 – без PЗМ; 2 – при введении 5 % LaF₃; LaB₆; LaF₃+CaB₆; 3 – при введении 10 % LaF₃; LaB₆; LaF₃+CaB₆; 4 – при введении 15 % LaF₃; LaB₆; LaF₃+CaB₆; 5 – при введении 20 % LaF₃; LaB₆; LaF₃+CaB₆. Давление в системах 0,1 МПа

В пятой главе исследовали механические свойства сварных соединений с применением композиционных сварочных проволок, химический состав наплавленного металла, микроструктуру шва и околошовной зоны.

Механизированную сварку образцов производили в смеси 82% Ar + 18% CO₂. В качестве основного металла применяли пластины из стали 10XCHД толщиной 14 мм с разделкой С17 по ГОСТ 14771-76, фрагменты труб размером 300×150 мм с толщиной стенки 21,3 мм из стали класса прочности К60 с разделкой С24 по ГОСТ 14771-76, проволоку ESAB ОК AristoRod 12.50 (3Si1) диаметром 1,2 мм без покрытия, с покрытиями из Ni-LaF₃ и Ni-LaB₃. Дуговую сварку под слоем флюса выполняли с использованием сварочного трактора «А2 Multitrack» и источника питания «LAF 1001». Для сварки использовали пластины толщиной 16 мм из стали 09Г2С и флюс марки ESAB ОК Flux 10.71, тип соединения С21 по ГОСТ 8713-79, проволоку ESAB ОК AristoRod 12.24 диаметром 3 мм без покрытия и с покрытием Ni-LaF₃.

Применение композиционной проволоки при сварке образцов толщиной 21,3 мм из стали К60 привело к увеличению среднего предела прочности на 9,9 % до 639 МПа, предела текучести на 13,4 % до 597 МПа, средняя величина относительного удлинения увеличилась с 11,1 % до 16 %. Покрытия Ni-LaF₃ и Ni-LaB₆ увеличили среднее значение ударной вязкости KCV₋₂₀ по шву на 17–64 % до 143,5 Дж/см², по границе шва на 7–21 % до 174 Дж/см², твердость сварных соединений на 2,7–7 %, Рис. 12. При сварке под флюсом стали 09Г2С применение композиционной проволоки с покрытием Ni-LaF₃ увеличило среднее значение ударной вязкости KCV₋₄₀, по шву на 19,8 % до 74,5 Дж/см², по границе шва на 12,7 % до 272,3 Дж/см². Химический анализ сварных швов показал, что применение композиционных проволок с покрытием Ni-LaF₃ и Ni-LaB₆ увеличивает среднее содержание кремния в 1,1 раза, марганца в 1,06 раза, содержание никеля в шве возрастает до 0,2 %, лантана до 0,034 %.

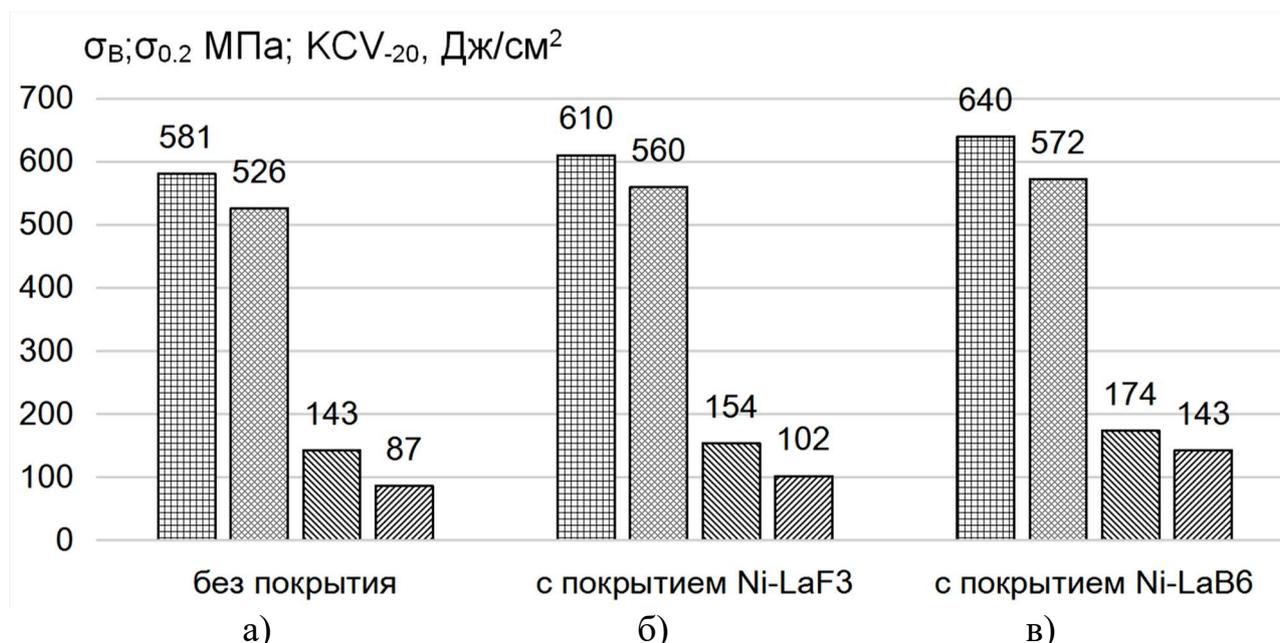


Рис. 12. Средние величины (слева-направо) предела прочности, текучести, ударной вязкости по ЗТВ и по шву при испытаниях соединений с использованием проволоки без покрытия (а), с покрытием Ni-LaF₃ (б) и с покрытием Ni-LaB₆ (в)

Анализ микроструктуры различных зон шва показал, что применение композиционных проволок с частицами LaF₃, LaB₆ приводит к модификации

зерна, к улучшению формы и равномерному распределению микроструктурных составляющих, к увеличению в микроструктуре доли игольчатого и полигонального феррита. Автоматический анализ микроструктуры с помощью программы Thixomet PRO при площади поля $0,014 \text{ мм}^2$ и доверительном интервале 95 % показал, что частицы LaF_3 , LaB_6 уменьшают среднюю площадь зерна в корне шва до 2,27 раза, Рис. 13-15.

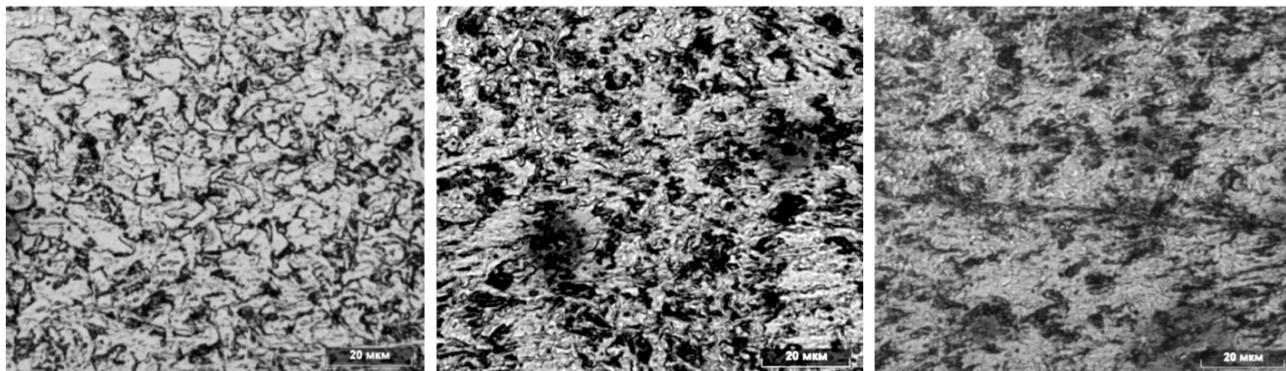


Рис. 13. Микроструктура корневого, горячего (второго) слоя и центра шва (слева-направо) при сварке стали К60 с проволокой 3Si1 без покрытия



Рис. 14. Микроструктура корневого, горячего (второго) слоя и центра шва (слева-направо) при сварке стали К60 с проволокой 3Si1 с покрытием Ni-LaF_3

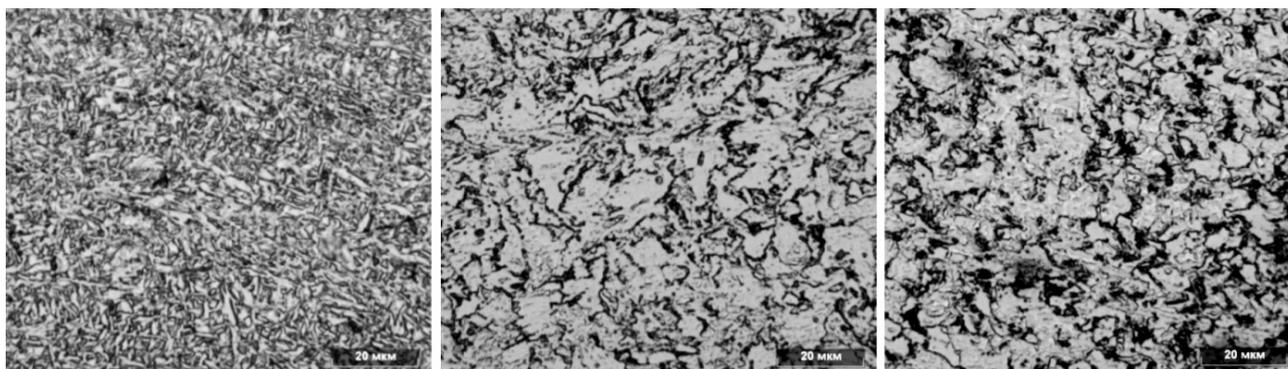


Рис. 15. Микроструктура корневого, горячего (второго) слоя и центра шва (слева-направо) при сварке стали К60 с проволокой 3Si1 с покрытием Ni-LaB_6

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. На основе термодинамического моделирования металлургических процессов и фазового состава сварочной ванны обнаружено, что при плавлении композиционного покрытия проволоки с частицами фторидов и боридов

редкоземельных и щелочноземельных металлов в сварочной ванне в результате металлургических процессов образуются термодинамически устойчивые тугоплавкие оксиды и сульфиды редкоземельных и щелочноземельных металлов, которые влияют на процесс первичной кристаллизации и приводят к измельчению микроструктуры сварного шва.

2. Термодинамическим моделированием подтверждена возможность рафинирования сварочной ванны, уменьшения концентрации легкоплавких сульфидов и кислорода при использовании проволок с введением частиц типа $(PЗМ)F_n-(PЗМ)B_6$; $(PЗМ)F_n-(Ca,Ba,Sr,Mg)B_6$; $(PЗМ)F_n-(Ti,Zr)B_2$, образующих в сварочной ванне тугоплавкие оксиды и сульфиды РЗМ и ЩЗМ.

3. Расчетно-экспериментальным путем обнаружена возможность улучшения стабильности горения дуги, характеристик капельного переноса и увеличения глубины проплавления металла за счет увеличения теплопроводности плазмы, её ионизации, обусловленных расплавлением и испарением частиц фторидов и боридов редкоземельных и щелочноземельных металлов.

4. Разработаны и внедрены в промышленное производство конструкции и составы композиционных сварочных проволок с композиционными покрытиями, содержащими фториды и бориды редкоземельных и щелочноземельных металлов в металлической матрице, на которые получены 3 патента РФ на изобретения. Суммарный экономический эффект от внедрения составил около 1470 тыс. рублей в год за счет улучшения качества продукции и снижения брака.

5. Разработана технология и оборудование для электрохимического нанесения композиционных покрытий на поверхность стальных проволок малого диаметра в коллоидных электролитах, содержащих смеси дисперсных фторидов и боридов редкоземельных и щелочноземельных металлов.

6. Применение композиционных сварочных проволок позволило улучшить стабильность горения сварочной дуги, увеличить глубину проплавления металла за счет изменения процесса плавления проволоки, увеличения теплопроводности и ионизации плазмы при введении фторидов и боридов лантана.

7. Применение композиционных сварочных проволок при сварке стали К60 позволило увеличить средний предел прочности на 9,9 % до 639 МПа, предел текучести на 13,4 % до 597 МПа, среднюю величину относительного удлинения с 11,1 % до 16 %, среднюю величину ударной вязкости KCV_{-20} по шву на 17–64 % до 143,5 Дж/см², по границе шва на 7–21 % до 174 Дж/см² за счет измельчения размера зерна в микроструктуре при введении фторидов и боридов лантана.

8. Анализ микроструктуры различных зон шва стали класса прочности К60 показал, что применение композиционных проволок приводит к модификации зерна, к уменьшению средней площади зерна до 2,27 раза, что свидетельствует о достижении цели работы.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Сварочно-технологические свойства наноструктурированных электродных проволок при дуговой сварке в инертной и активной среде / А.С. Майстро [и др.]. // Вопросы материаловедения. 2015. № 1. С. 269–275.

2. Паршин С.Г., Майстро А.С. Исследование свойств сварных соединений стали 10ХСНД с применением сварочных проволок с нанокomпозиционными покрытиями на матрице из меди и никеля // Сварка и диагностика. 2015. № 3. С. 57–60.

3. Паршин С.Г., Майстро А.С. Исследование сварочных проволок с нанокomпозиционными покрытиями на никелевой матрице при сварке в среде защитных газов // Сварка и диагностика. 2015. № 3. С. 12–16.

4. Об эффекте металлургического воздействия композиционной сварочной проволоки с частицами $\text{LaF}_3\text{-LaB}_6$ на свойства и микроструктуру сварных соединений из высокопрочной стали / А.С. Майстро [и др.]. // Сварка и Диагностика, 2016. № 4. С. 18–24.

5. Паршин С.Г., Майстро А.С. Влияние композиционных сварочных проволок с никелевыми покрытиями на свойства сварных соединений из стали повышенной прочности // Доклады III Санкт-Петербургской международной НТК «Сварочные материалы-2015» (Петраньевские чтения), Санкт-Петербург, ЦНИИ КИМ Прометей. 2015. С. 130–135.

6. Паршин С. Г., Майстро А.С., Сенишин А.А. Исследование влияния комплексных модификаторов на микроструктуру наплавленного металла // Материалы научного форума с международным участием. Лучшие доклады. СПбПУ, Санкт-Петербург. 2015. С. 112-116.

7. Технологии и материалы для подводной и гипербарической сварки арктических конструкций из высокопрочных сталей / А.С. Майстро [и др.]. // Международная конференция по судостроению и разработке высокотехнологичного оборудования для освоения Арктики и континентального шельфа Offshore Marintec Russia, Санкт-Петербург. 2016. С. 138–143.

8. Паршин С.Г., Левченко А.М., Майстро А.С. Технологии и сварочные материалы для ремонта подводных газопроводов // VIII отраслевое совещание «Состояние и основные направления развития сварочного производства ПАО «ГАЗПРОМ», ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Москва. 2016. С. 27.

9. Паршин С.Г., Майстро А.С., Махмутов Т.Ю. Сварочные проволоки с композиционным покрытием для автоматической и механизированной сварки высокопрочных и хладостойких сталей // VIII отраслевое совещание «Состояние и основные направления развития сварочного производства ПАО «ГАЗПРОМ», Москва, ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Москва. 2016. С. 59.

10. Паршин С.Г., Майстро А.С., Махмутов Т.Ю. Технология автоматической и механизированной сварки нефтегазопроводов с применением композиционных сварочных проволок специального назначения // Труды Международной научно-практической конференции «Разработка и внедрение передовых технологий сварки и контроля качества сварных соединений на предприятиях нефтегазовой отрасли», XVIII Международная выставка-конгресс «Сварка-2017», Санкт-Петербург. 2017. С. 18–19.

11. Паршин С.Г., Майстро А.С. Композиционные сварочные проволоки с комплексными модификаторами микроструктуры для дуговой сварки арктических конструкций из сталей повышенной прочности // Труды II Всероссийской научно-практической конференции Сварка и безопасность,

посвященной 80-летию д.т.н., профессора А.П. Аммосова. Якутск: Цумори Пресс, 2017. С. 69–76.

12. Kah, P., Parshin, S., Maystro, A., Layus, P., Belinga, E.M. Development of rutile cored wire with high-fluoride content for underwater welding // Proceedings of the Twenty-eighth (2018) International Ocean and Polar Engineering Conference, Sapporo, Japan, 2018. pp. 141–145.

13. Патент РФ № 2610374, 09.02.2017. Сварочная композиционная проволока для дуговой сварки трубных и криптоустойчивых сталей // Патент России № 2610374. 2016. Бюл. № 4. / Паршин С.Г., Майстро А.С.

14. Патент РФ № 2613243, 15.03.2017. Композиционная сварочная проволока для дуговой сварки легированных сталей высокой прочности // Патент России № 2613243. 2016. Бюл. № 8. / Паршин С.Г., Майстро А.С.

15. Патент РФ № 2603936, 10.12.2016. Сварочная проволока с нанокomпозиционным покрытием для сварки высокопрочных сталей // Патент России № 2603936. 2016. Бюл. № 34. / Паршин С.Г., Майстро А.С.