

Гущин Дмитрий Александрович

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ МЕТАЛЛА
ШВА ПРИ СВАРКЕ НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ ПОД ФЛЮСОМ С
МЕТАЛЛОХИМИЧЕСКОЙ ПРИСАДКОЙ**

Специальность 05.02.10 – Сварка, родственные процессы и технологии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук



Москва – 2017

Работа выполнена на кафедре «Металлические конструкции и сварка в строительстве» в Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный технический университет» (ВГТУ)

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
БОЛДЫРЕВ Александр Михайлович

Официальные оппоненты: доктор технических наук (05.02.10)
ДОРНИН Юрий Викторович
ООО «АЦГХ»,
Начальник лаборатории сварки

кандидат технических наук (05.02.10)
КОБЕРНИК Николай Владимирович
МГТУ имени Н.Э. Баумана,
кафедра технологий сварки и диагностики,
доцент

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Донской государственный технический университет» (ДГТУ), кафедра машин и автоматизации сварочного производства (Ростов-на-Дону)**

Защита состоится «28» сентября 2017 г. в 14:30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.141.01 при Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана по адресу: 105005, г. Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1

Телефон для справок: +7 (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 имени Н.Э. Баумана и на сайте <http://www.bmstu.ru>.

Автореферат разослан «____» _____ 2017 г.

УЧЁНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета
д.т.н., доцент



Коновалов А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Введение. Актуальность работы.

Сварные металлоконструкции широко применяются в строительстве, транспорте, судостроении, мостостроении и других отраслях промышленности. При этом, как отметил академик Б. Е. Патон, основным материалом сварных металлоконструкций по-прежнему остается сталь. Вместе с тем, согласно статистике 70-80 % отказов металлоконструкций связано со сварными соединениями, хотя массовая доля металла шва в них редко превышает 1 %. Вследствие теплового воздействия сварочной дуги в шве и околошовной зоне формируется крупнозернистая структура, снижающая прочностные свойства сварных соединений. Поэтому вопросам улучшения структуры и повышения механических свойств сварных соединений, непосредственно в процессе сварки, минуя последующую термообработку, уделяется постоянное внимание исследователей. При отказе крупных металлоконструкций в зоне сварки, как правило, наблюдались хрупкие разрушения, происходящие внезапно без заметных деформаций, нередко с человеческими жертвами и большим материальным ущербом. По мере увеличения нагрузок, интенсивности и скорости движения транспортного потока при наличии сильных концентраторов напряжений, а также накопления различных повреждений в металле при длительной эксплуатации повышается вероятность возникновения хрупких разрушений, особенно при низких температурах.

Переход металла из вязкого состояния в хрупкое при понижении температуры, согласно схеме А.Ф. Иоффе зависит от соотношения между сопротивлением отрыву σ_v и пределом текучести σ_s . Анализ с позиции механики разрушения, приведенный в работах Столоффа, Холла и Петча, показал, что единственным способом получения структуры металла, стойкого против хрупких разрушений, при одновременном повышении его прочности и пластичности, является измельчение зерна.

Вопросам и способам получения мелкозернистой структуры металла шва посвящено большое количество работ отечественных и зарубежных исследователей (Алов А.А., Бобров Г.В., Болдырев А.М., Ивочкин И.И., Походня И.К., Прохоров Н.Н., Черныш В.П., Чернышов Г.Г., Якушин Б.Ф., Ito G., Nakanishi M., Svensson L.E., Gretoft B., Evans G. M., Cole W., Colvin P. и др.). Анализ этих работ показал, что одним из наиболее эффективных способов измельчения структуры металла шва является введение в сварочную ванну модификаторов, увеличивающих число центров кристаллизации в хвостовой части сварочной ванны. Введение модификаторов в сварочную ванну представляет определенные трудности. Болдырев А.М. показал, что одним из путей преодоления этих трудностей является создание модифицирующих комплексов – макрочастицы с наномодификатором. Это направление успешно развивается в работах отечественных и зарубежных ученых (Головки В.В., Князьков К.В., Коротаева З.А., Кривоносова Е.А., Крушенко Г.Г., Лысак В.И., Москвичев В.В., Полубояров В.А., Решетникова С.Н., Соколов Г.Н., Черепанов А.Н. и др.).

В 1977 году Ивочкиным И.И. с соавторами из ВНИИМонтажспецстроя при участии Стеклова О.И. и Якушина Б.Ф. (МВТУ им. Н. Э. Баумана), а также Лебедева Б.Ф. и Богдановского В.А. (ИЭС им. Е. О. Патона) была разработана технология автоматической дуговой под флюсом и электрошлаковой сварке с порошковым присадочным металлом (ППМ). В качестве присадочного материала использовали рубленную сварочную проволоку (гранулят), опудренную путём совместной обработки в смесителе с микрочастицами NaF, в последующем названную металлохимической присадкой (МХП). В настоящее время МХП успешно применяется для монтажной сварки мостовых металлоконструкций из сталей 10ХСНД, 15ХСНД, в качестве модифицирующего вещества используется двуокись титана TiO_2 . Металлохимическая

присадка засыпается в зазор свариваемого стыка. Для получения гарантированного провара с плавным переходом к основному металлу сварку производят на специальной подкладке. Однако наши предварительные исследования механических свойств металла шва сварных соединений, выполненных на производстве с применением МХП показали значительный их разброс, особенно по ударной вязкости.

Из анализа литературных данных было установлено, что не достаточно обоснованы и исследованы:

- 1) выбор модификатора в составе металлохимической присадки;
- 2) механизм взаимодействия металлохимической присадки со сварочной ванной и флюсом, что тормозит расширение применения этого способа при сварке и наплавке других сталей, а также выбора химической добавки в зависимости от основного металла и назначения металлоконструкции;
- 3) отсутствуют система контроля состава и стабильности МХП;
- 4) отсутствуют данные о воспроизводимости и стабильности механических свойств металла швов при автоматической сварке стали под флюсом с металлохимической присадкой.

Повышение стабильности механических свойств сварных соединений в заданных проектировщиками пределах гарантирует повышение надежности, как самих соединений, так и всей конструкции в целом. Причём, эта стабильность должна проявляться не только в высокой воспроизводимости этих свойств в каждом изделии, но и стабильности этих показателей в каждом шве по всей его длине. Как показали наши исследования при существующей технологии изготовления МХП и сварки стыковых соединений с МХП велик разброс механических свойств металла шва, особенно ударной вязкости, определяющей его стойкость против хрупких разрушений, что несомненно снижает надежность работы всей конструкции. Поэтому повышение стабильности структуры и ударной вязкости металла шва при сварке с МХП представляет научный и практический интерес и несомненно является актуальной задачей. Решению этой проблемы на примере технологии автоматической сварки под флюсом с применением МХП мостовых металлоконструкций посвящена настоящая работа.

Актуальность работы подтверждается её выполнением в рамках плана научно-исследовательских работ Российской академии архитектуры и строительных наук (РААСН) на 2012 – 2015 г.г. (тема «Модифицирование структуры металла сварных швов металломодифицирующей присадкой с микро- и нанодисперсными модифицирующими частицами при сварке строительных и мостовых конструкций», направление 3: Развитие теоретических основ строительных наук, раздел 3.2. Физико-химические основы структурообразования новых материалов) и гранта Министерства образования и науки «Стипендии Президента Российской Федерации для обучения и ведения научной деятельности за рубежом студентов и аспирантов в 2013/2014 учебном году» при научном сотрудничестве с Национальным техническим университетом Украины «Киевский политехнический институт» и Институтом электросварки им. Е.О. Патона.

Целью настоящей работы является повышение хладностойкости и стабильности свойств сварных соединений конструкций стальных мостов, выполненных автоматической сваркой с металлохимической присадкой.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе поставлены и решены следующие задачи:

1. Дана оценка уровня и стабильности механических свойств металла шва сварных соединений из стали 10ХСНД, выполненных в производственных условиях. Определены причины нестабильности указанных свойств.

2. Предложена, экспериментально и методами математической статистики обоснована методика количественной оценки прочности сцепления модифицирующей добавки с гранулятом при изготовлении металлохимической присадки (МХП).

3. Разработана новая технология изготовления МХП, обеспечивающая высокую стабильность её состава (защищена патентом на изобретение №2574930 от 12.05.2014).

4. Предложен и экспериментально подтверждён механизм взаимодействия МХП со сварочной ванной при сварке под флюсом и образования неметаллических включений в металле шва.

5. Дана оценка термодинамической вероятности окислительно-восстановительных реакций в сварочной ванне при автоматической сварке стали 10ХСНД с МХП.

6. Проведены сравнительные исследования стабильности механических свойств, химического состава и структуры металла шва соединений, выполненных по существующей и разработанной технологиям.

Методы исследования.

Для решения поставленных задач применяли теоретические и экспериментальные методы исследований: при разработке методики количественной прочности сцепления модифицирующей добавки с поверхностью гранулята использовали полный факторный эксперимент и методы математической статистики. Для изучения свойств, структуры и химического состава металла швов сварных соединений проводили механические испытания, металлографический и химический анализ. Определение характера и площадей зон излома образцов Менаже проводили с использованием фрактографического анализа и программного продукта КОМПАС 3D – V12. Для изучения механизма взаимодействия МХП со сварочной ванной применили методы оценки термодинамической вероятности протекания металлургических реакций. Обработку экспериментальных результатов производили с использованием статистических методов и с применением прикладных программ.

Научная новизна работы.

1. Впервые разработана методика количественной оценки прочности сцепления модифицирующей добавки с гранулятом в составе МХП. Установлены основные технологические параметры, определяющие эту прочность при изготовлении МХП.

2. Показано, что при получении МХП в высокоэнергонапряженной планетарной мельнице, обеспечивающей соударение частиц с ускорением не менее 20g в течение 5 минут, происходит измельчение 60 % модифицирующих частиц диоксида титана вплоть до наноразмерного уровня и дробление гранулята с образованием новых ювенильных поверхностей, что создаёт условия получения высокой прочности сцепления наномодификатора с гранулятом.

3. Впервые для сварки под флюсом с МХП дана оценка термодинамических факторов гетерогенной реакции взаимодействия слоя модификатора на поверхности гранулята со сварочной ванной. Показано, что при сварке с МХП сокращается путь транспортировки диоксида титана в расплав и на порядок увеличивается удельная поверхность раздела фаз TiO_2 – расплав, по сравнению со сваркой с добавкой TiO_2 через флюс, вследствие чего обеспечивается более высокая концентрация диоксида титана в сварочной ванне.

4. Впервые предложен механизм взаимодействия диоксида титана в составе МХП со сварочной ванной при автоматической сварке стали под флюсом АН-47, содержащим Al_2O_3 . Согласно предложенному механизму наличие кислотного оксида TiO_2 в расплаве обеспечивает переход из флюса в сварочную ванну амфотерного оксида Al_2O_3 , что подтверждено результатами химического анализа металла шва, а также

термодинамическим анализом вероятности окислительно-восстановительных реакций при сварке сталей.

5. Экспериментально установлено, что при сварке с МХП, изготовленной в высокоэнергонапряженной планетарной мельнице, в шве образуются мелкие неметаллические включения из комплексов $TiO_2 \cdot Al_2O_3$, очевидно в процессе кристаллизации сварочной ванны, выполнявших роль центров кристаллизации, и мало влияющих на концентрацию напряжений при внешнем нагружении, способствующих формированию вязких морфологических форм феррита. Всё это позволяет обеспечить более высокие и стабильные показатели механических свойств металла шва.

Практическая значимость работы.

Разработанный метод количественной оценки прочности сцепления модифицирующих частиц с гранулятом в МХП и новая технология её изготовления позволяют организовать централизованное производство присадочного материала с гарантированным стабильным составом для всей мостостроительной отрасли.

Результаты исследований формирования связей между химической добавкой и гранулятом в МХП могут быть использованы при разработке МХП различного назначения с добавками нитридов, карбидов, оксидов и т.п.

На основе новой технологии изготовления МХП разработан и находится на стадии внедрения технологический регламент производства присадки для мостостроения, спроектирован участок централизованного её производства.

На защиту выносятся:

1. Механизм, объясняющий особенности взаимодействия модифицирующей добавки – диоксида титана в составе МХП со сварочной ванной.

2. Методика оценки прочности сцепления между частицами в составе металлокхимической присадки.

3. Новая технология получения МХП, обеспечивающая высокую прочность и стабильность сцепления модифицирующей добавки с гранулятом.

4. Результаты экспериментальных исследований влияния технологических факторов при получении МХП на прочность и стабильность сцепления.

5. Результаты исследования влияния технологии изготовления МХП на величину и стабильность механических свойств металла шва стали 10ХСНД.

Апробация работы.

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на ежегодных научно-технических конференциях Воронежского ГАСУ (Воронеж, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017 г.), на круглом столе «Проблемы развития системно-структурного материаловедения строительных композитов» в рамках научно-образовательного Форума Воронежского ГАСУ «Инновации в сфере науки, образования и высоких технологий. Малое Инновационное предпринимательство» (Воронеж, 2012 г.), на 15-й международной научно-практической конференции «Технология упрочнения, нанесение покрытий и ремонта: теория и практика» (С.-Петербург, 2013 г.), на международной научно-технической конференции «Механика разрушения строительных материалов и конструкций» Казанский ГАСУ (г. Казань, 2014), на научных семинарах кафедры: «Технологии сварки и диагностики» МГТУ им Н.Э. Баумана (Москва, 2014, 2015 г.).

Публикации.

Результаты диссертационной работы опубликованы в 16 научных статьях, 2 статьи в международных журналах, индексируемых в базе Scopus, 8 статей в изданиях рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объём диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения (выводов), списка цитируемой литературы и приложений. Материал работы изложен на 161 страницах, включая 55 рисунков, 36 таблиц и 12 приложений. Библиографический список включает 118 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснован выбор темы и её актуальность, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

В первой главе выполнен анализ современного состояния вопроса в области хрупких разрушений металла вообще и сварных металлических конструкций в частности, сделан обзор случаев и причин хрупкого разрушения сварных конструкций. Выявлено, что главный способ повышения стойкости сварных соединений против хрупкого разрушения – измельчение зерна металла шва. Проанализированы механизмы, влияющие на размер зерна металла шва. Показано, что одним из эффективных способов измельчения структуры металла шва является модифицирование – введение в расплав сварочной ванны комплексов из частиц – носителей – микрохолодильников и нанесенных на их поверхность модифицирующих частиц. Одной из существенных трудностей при модифицировании является равномерное введение и распределение по объему сварочной ванны модифицирующих добавок, выполняющих роль дополнительных центров кристаллизации и блокирующих рост кристаллитов. Неравномерное распределение модификаторов в сварочной ванне и высокая степень их деактивации приводит к нестабильности механических свойств сварных соединений, что снижает их эксплуатационные характеристики.

В ходе оценки стабильности механических свойств сварных соединений, выполненных автоматической сваркой под флюсом с применением металлохимической присадки в монтажных условиях установлен значительный разброс предела прочности и ударной вязкости металла шва. **Низкая стабильность** механических свойств **снижает надежность конструкций и увеличивает вероятность их отказа**. Стабильность механических свойств повышает точность прочностных расчётов при проектировании, определения долговечности и надёжности изделий. Поэтому повышение уровня и стабильности механических свойств сварных соединений, и в первую очередь, металла шва путём измельчения его структуры, является актуальной задачей работы.

Изучение применяемой на производстве технологии сварки показало, что приготовление МХП не может обеспечить стабильность содержания диоксида титана. Перед засыпкой в смеситель типа «пьяная бочка» по весу 0,3 % от веса гранулята добавляют TiO_2 . В качестве режима смешивания оговаривается только время смешивания. Конструкция смесителя не стандартизирована, не оговорена масса партии смеси, загружаемой в смеситель. После смешивания, излишки TiO_2 удаляются встряхиванием МХП на сите с ячейкой 1×1 мм, режимы встряхивания не оговорены. Таким образом, окончательное содержание TiO_2 в МХП не контролируется. В связи с этим возникла необходимость разработки метода контроля качества МХП. Стабильность состава МХП в первую очередь зависит от прочности сцепления частиц химической добавки с поверхностью гранулята. Однако способа определения этой прочности на момент начала исследований не существовало. Необходимы изыскание способа и разработка методики оценки прочности сцепления частиц химической добавки с поверхностью гранулята.

Состав химических добавок в гранулированную присадку не имел достаточного научного обоснования. Применяемые на ранней стадии галогены в качестве химической добавки в МХП при сварке мостовых конструкций использовали для повышения производительности процесса сварки, а не для измельчения зерна и повышения вязкости металла шва. Последующая замена галогенов на диоксид титана, судя по отсутствию в литературе сведений об этом, произведена без достаточной аргументации и научного обоснования.

Механизм взаимодействия МХП, в частности диоксида титана со сварочной ванной не исследован, что тормозит расширение применения этого способа для сварки, наплавки других сталей, а также научно обоснованный выбор химических добавок для различных целей (изнотойких покрытий, сварных соединений стойких в агрессивных средах и др.) Для устранения этого пробела в работе проведены исследования термодинамических и кинетических факторов взаимодействия МХП со сварочной ванной (дана оценка удельных площадей контактирования МХП с флюсом, газовой фазой, времени пребывания МХП в различных температурных зонах, термодинамической вероятности окислительно-восстановительных реакций в сварочной ванне при сварке с МХП).

Сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе проведен анализ существующей технологии получения металлохимической присадки (МХП) для автоматической сварки мостовых металлоконструкций. Установлено, что применяемая в настоящее время технология приготовления МХП – опудривание гранулята в цилиндрическом смесителе, последующая прокалка, хранение перед сваркой в печи при температуре 80 °С и транспортировка к месту сварки – из-за низкой прочности сцепления и неконтролируемых потерь не гарантирует постоянства состава МХП. Кроме того, возможны потери TiO_2 по длине шва в процессе засыпки МХП в сварочный зазор.

Таким образом, одним из неперенных условий постоянства получения высококачественных сварных соединений с применением МХП является стабильность ее состава на всех этапах – от смешивания до укладки в зазор свариваемого стыка. Главным показателем этого постоянства является прочность сцепления частиц химической добавки с поверхностью гранулята. Она зависит от многих факторов: чистоты и рельефа этой поверхности, конструкции смесителя и режимов смешивания, соотношения компонентов при загрузке в смеситель и др. Насколько нам известно, до нашего исследования не существовало способов непосредственной или косвенной оценки прочности сцепления частиц химической добавки с поверхностью гранулята. Это не позволяло объективно оценить качество МХП, постоянство ее состава, влияние технологии приготовления МХП на это постоянство и т.п.

Поэтому возникла необходимость **разработки методики количественной оценки прочности сцепления химической добавки TiO_2 с поверхностью гранулята.** В настоящей работе прочность сцепления модифицирующей добавки с гранулятом предложено косвенно оценивать по увеличению массы гранулята после его смешивания с модифицирующей добавкой (по привесу). Воспроизводимость величины привеса после статистической обработки результатов (более 100 взвешиваний для каждого режима смешивания) оценивали сравнением критерия Кохрена вычисленного по результатам взвешивания и сравнения его с табличным значением. Полученные результаты подтвердили высокую точность и воспроизводимость разработанной методики.

С помощью разработанной методики и полного факторного эксперимента (ПФЭ) было исследовано влияние технологических факторов на прочность сцепления частиц (X_1 – соотношения масс гранулята и добавки TiO_2 , X_2 – скорости вращения смесителя и X_3 – времени смешивания). Выходным фактором эксперимента был выбран привес Y_1 . На

основании статистической обработки экспериментальных данных было получено уравнение регрессии:

$$Y_1 = 0,7160 + 0,3342X_1 - 0,0405X_2 + 0,0348X_3 + 0,1186X_{12} + 0,0114X_{13} + 0,0077X_{23} \quad (1)$$

После проверки значимости коэффициентов регрессии с помощью критерия Стьюдента получено итоговое уравнение регрессии:

$$Y_1 = 0,7160 + 0,3342X_1 + 0,1186X_{12} \quad (2)$$

Регрессионный анализ, полученных результатов показал, что прочность сцепления увеличивается с возрастанием массы TiO_2 в присадке и времени смешивания. Вместе с тем было установлено, что повышение скорости вращения смесителя приводит к увеличению массы частиц, отбрасываемых под действием центробежных сил и не участвующих во взаимодействии с гранулятом из-за оседания на внутреннюю стенку смесителя. Это уменьшает концентрацию модифицирующей добавки в составе МХП и свидетельствует о низкой прочности сцепления между частицами. Таким образом, применяемая технология изготовления МХП в низкоэнергетическом смесителе не может обеспечить надежной прочности сцепления частиц диоксида титана с поверхностью гранулята.

Третья глава посвящена разработке способа получения гранулированных присадочных материалов с высокой прочностью сцепления модификаторов с частицами гранулята. Для этого предложено применять высокоэнергетическое оборудование – планетарную мельницу. В ней смешивание частиц TiO_2 осуществляется за счёт высокоэнергетических ударов мелющих шаров в размольных стаканах, вращающихся на опорном диске в одном направлении, в то время как диск движется в противоположном. Ускорение частиц в процессе смешивания может достигать до 60g. В результате такой обработки происходит не только измельчение частиц TiO_2 , но и их пластическая деформация, сопровождаемая дроблением частиц гранулята. При этом высока вероятность химического взаимодействия между

компонентами смеси с образованием прочных связей.

С помощью полнофакторного эксперимента была дана оценка эффективности разработанного способа получения МХП (Рис. 1). Отмечены высокие значения прочности связей между частицами (прочность увеличена в 2,5 раза) и высокая стабильность состава МХП (стабильность повышена в 2,77 раз).

Эффективность существующей и разработанной технологии изготовления МХП, оценивали коэффициентом усвоения диоксида титана (K_y), характеризующим отношение его концентрации в составе МХП после смешивания и встряхивания на вибросите в течение 1 минуты (TiO_2)_{МХП} к исходной (до смешивания) концентрации (TiO_2)_{исх.}

$$K_y = \frac{(TiO_2)_{МХП}}{(TiO_2)_{исх}} \quad (3)$$

Установлено, что при обработке шихты

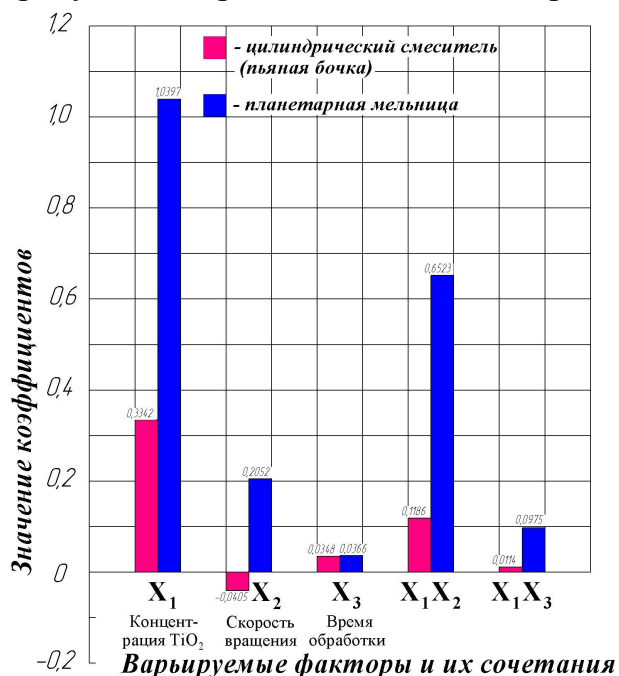


Рис. 1. Гистограмма ранжирования факторов и их комбинаций по коэффициентам для привеса при получении МХП в цилиндрическом смесителе и в планетарной мельнице

в смесителе $K_y = 0,163$, а в планетарной мельнице $K_y = 0,451$. Высокое значение K_y свидетельствует о том, что прочность сцепления диоксида с гранулятом и, следовательно, стабильность состава МХП в **2,77 раза выше**, чем при использующейся на данный момент технологии её изготовления.

В ходе серии из 32 экспериментов были найдены оптимальные режимы производства МХП для существующей и разработанной технологии получения МХП, при которых получены максимальные величины масс (привесов) модифицирующих частиц, закрепившихся на поверхности гранулята (Таблица 1). Определено итоговое уравнение регрессии для разработанной технологии получения МХП в планетарной мельнице.

$$Y_2 = 1,2751 + 1,0397X_1 + 0,2052X_2 + 0,6523X_{12} + 0,0975X_{13} \quad (4)$$

Согласно полученным уравнениям регрессии (2,4), величина привеса (прочность связей между частицами) увеличивается с возрастанием концентрации химической добавки в смеси X_1 . Величина фактора X_1 больше в 3,11 раза при обработке в планетарной мельнице чем в смесителе. Менее значимым фактором в исследуемых пределах является время механической обработки МХП в смесителе (фактор X_3). Фактор X_2 (скорость вращения цилиндрического смесителя) в уравнении регрессии имеет знак минус. Это свидетельствует о том, что при обработке в смесителе прочность сцепления модифицирующих частиц с поверхностью гранулята не высока, при этом очевидно возникает в основном механическое взаимодействие, когда модифицирующие частицы закрепляются в поверхностных трещинах и различных неровностях.

Таблица 1.

Параметры обработки МХП, при которой получены максимальные значения

Установка для получения МХП	Концентрация исходных компонентов, %	Скорость вращения установки, об/мин	Время смешивания, мин	Время встряхивания, мин	Привес TiO_2 , гр $\Delta m_i = m_{\text{МХП}} - \Delta m_{\text{гранулята}}$
Цилиндрический смеситель	5	60	30	1	1,3228
Планетарная мельница	5	400	30	1	3,3412

Полученные результаты показали, что для образования устойчивых связей между частицами МХП необходима более высокая энергия смешивания. А при существующей конструкции смесителя с увеличением скорости вращения барабана химическая добавка под действием центробежных сил отбрасывается и оседает на стенках смесителя, не участвуя в процессе механического синтеза. Этот фактор (X_2) в случае обработки МХП на планетарной мельнице в 5 раз оказывает большее влияние на увеличение прочности связей между частицами по сравнению со смесителем. Коэффициент взаимного влияния (X_{12}), учитывающий концентрацию TiO_2 (X_1) и энергию смешивания, незначителен при обработке МХП в смесителе (0,1186), а при обработке в планетарной мельнице увеличивается в 5,5 раза до (0,6523). В результате установлено, что прочность связей между частицами в **2,5 раза больше** при обработке МХП в планетарной мельнице, что подтверждает большую перспективность разработанной технологии для получения МХП. Гранулометрический анализ МХП показал (Рис. 2), что в процессе обработки смеси в высокоэнергетической планетарной мельнице происходит интенсивное измельчение частиц TiO_2 до наноразмерного порядка, а также деформация и дробление частиц гранулята.

При этом появляются свежееобразованные **ювенильные поверхности**, несущие на себе электрический заряд. Это обеспечивает образование прочных химических связей между компонентами смеси. Содержание в составе МХП нанодисперсных тугоплавких частиц, по-видимому, за счет их высокой поверхностной энергии обеспечивает увеличение модифицирующей способности МХП.

Обращает на себя внимание наличие крупных (3-8 мкм) частиц в порошке, прошедшем обработку в планетарной мельнице.

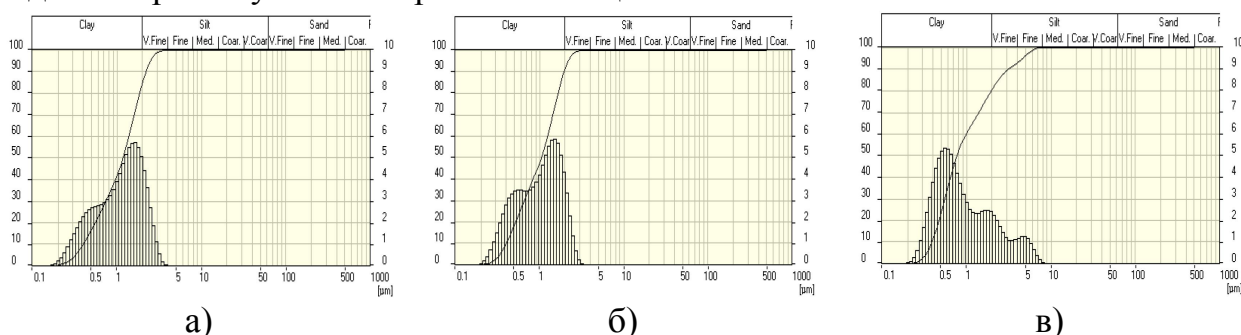


Рис. 2. Распределение частиц TiO_2 в порошке в состоянии поставки (а), после обработки в «пьяной бочке» (б) и после обработки в планетарной мельнице (в)

Исследование крупных частиц, выделенных из общей массы порошка с помощью постоянного магнита, показало, что они представляют собой металлические гранулы, покрытые слоем диоксида титана. Отсюда следует, что в планетарной мельнице происходит не только измельчение частиц TiO_2 , но и дробление гранулята. А это означает, что в процессе механоактивации смеси в планетарной мельнице на поверхности проволоочной крошки возникают свежие ювенильные плоскости с высокой поверхностной энергией. На этих плоскостях высока вероятность образования прочных химических связей TiO_2 – гранулята.

В четвёртой главе приведены результаты исследований влияния существующей и разработанной технологии получения МХП на механические свойства сварных соединений, выполненных автоматической сваркой под флюсом. Было заварено 12 образцов, длиной 500 мм, шириной 300 мм и толщиной 14 мм с введением МХП, произведенных по сравниваемым технологиям и содержащих различное количество TiO_2 (от 0 до 3,84%). Для механических испытаний были подготовлены 144 образца для испытания на ударную вязкость, 36 образцов для статических испытаний. Испытания на ударную изгиб при температуре минус 40°C были проведены на маятниковом копре МК-30А, а на статическое растяжение – на машине Армавирского завода УММ-5.

Сравнительные испытания сварных соединений из стали 10ХСНД, выполненных с применением МХП, изготовленной в смесителе и планетарной мельнице, показали, что применение МХП, прошедшей механоактивацию в планетарной мельнице, **на порядок повышает стабильность механических свойств по пределу прочности**, по сравнению с применяемой технологией, и почти **в два раза** – по ударной вязкости (KCU^{-40}) (Таблица 2). За **критерий стабильности** принимали показатель, определяемый как отношение разности максимального и минимального значений к их средней величине:

$$K_{\sigma} = \frac{\sigma_{MAX} - \sigma_{MIN}}{\sigma_{Cp}}; \quad K_{KCU}^{-40} = \frac{KCU_{MAX} - KCU_{MIN}}{KCU_{Cp}} \quad (2)$$

Наилучшие показатели стабильности механических свойств металла шва получены при следующих концентрациях TiO_2 в МХП: для цилиндрического смесителя – 0,168%, для планетарной мельницы – 0,0375 %, а максимальные значения ударной вязкости достигнуты при концентрациях TiO_2 : для цилиндрического смесителя – 0,427 % и 0,458 % для планетарной мельницы (Рис. 3).

Таблица 2.

**Влияние технологии изготовления МХП на коэффициент стабильности
механических свойств металла шва**

Варианты приготовления МХП	Концентрация TiO_2 в составе МХП, %	Испытания на статический разрыв				Испытания на ударный изгиб	
		σ_B , МПа	$K\sigma_B$	δ , %	$K\delta$	KCU_{40}^- , Дж/см ²	K_{KCU}^{-40}
Гранулят без TiO_2	0	$\frac{625-546}{590,2}$	0,135	$\frac{26-16}{20}$	0,51	$\frac{86-56}{73}$	0,411
Цилиндрический смеситель	0,168	$\frac{643-623}{630,6}$	0,032	$\frac{20-18}{19}$	0,105	$\frac{87-69}{78}$	0,230
Планетарная мельница	0,0375	$\frac{602-601}{601,3}$	0,002	$\frac{24-22}{23}$	0,087	$\frac{112-98}{106,2}$	0,132
Цилиндрический смеситель	0,427	$\frac{610-572}{590,2}$	0,064	$\frac{27-23}{25}$	0,16	$\frac{92-72}{84,9}$	0,239
Планетарная мельница	0,458	$\frac{592-568}{578}$	0,042	$\frac{29-26}{27,3}$	0,110	$\frac{115-104}{112,5}$	0,098

С помощью фрактографического анализа по методу Ньюхауза и Горицкого В.М. (Рис. 4) сравнивали площади зон вязкого (волокнистого) и хрупкого изломов на образцах Менаже при температуре -40°C в зависимости от технологии получения МХП. Площади зон излома определяли с помощью программы «КОМПАС 3D – V12» фирмы «АСКОН». Фрактограммы изломов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6510–LV при увеличениях от 100 до 2000.

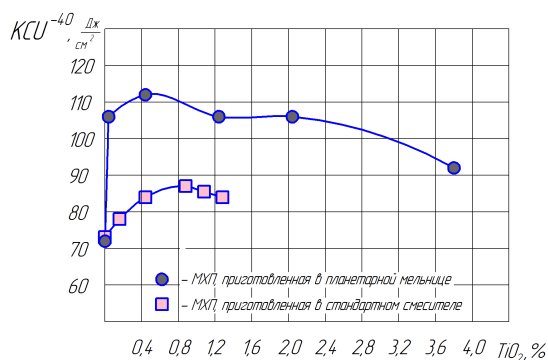


Рис. 3. Зависимость KCU_{40}^- от способов приготовления МХП и концентрации TiO_2 в ней

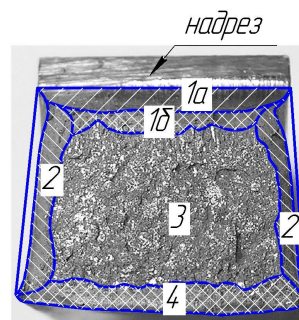


Рис. 4. Структура поверхности излома стандартного образца (10×10 мм) типа I по ГОСТ 9454-78

1а и 1б – зона зарождения и стабильного роста трещины, соответственно (сдвиговый механизм разрушения); 2 и 4 – зоны пластичного (сдвигового) разрушения; 3 – зона хрупкого (кристаллического) разрушения

Долю хрупкой составляющей в изломе определяли как отношение площади хрупкой зоны F_{xp} к общей площади излома F : $X_p = \frac{F_{xp}}{F} \cdot 100(\%)$, где F_{xp} – площадь зоны 3; $F = 80 \text{ мм}^2$ – общая площадь образца сечением 10×10 мм с надрезом. Соответственно, вязкая составляющая в процентах равна $B = (100 - X_p)(\%)$. Результаты замера площадей вязкой и хрупкой составляющей в зоне излома представлены в Таблице 3. Результаты замера площадей характерных зон излома показали, что в образцах сваренных с МХП, изготовленных по новой технологии, площадь хрупкого разрушения на 10-15% меньше, чем в сваренных по применяемой технологии.

Таблица 3.

Варианты приготовления МХП	Концентрация TiO_2 в составе МХП, %	Общая площадь излома, мм^2	Площадь хрупкого излома, мм^2	Доля хрупкого излома X, %	Доля вязкого излома В, %	КСУ^{-40} , Дж/см ²
Гранулят без TiO_2	0	90,77	53,54	59	41	66
Цилиндрический смеситель	0,427	84,38	44,28	52	48	72
Планетарная мельница	0,46	89,73	39,52	44	56	113

Анализ электронных фрактограмм показал, что в зоне вязкого разрушения в швах, выполненных без добавок TiO_2 и с МХП, приготовленной в цилиндрическом смесителе, образуется более грубая структура излома, чем с МХП, приготовленной в планетарной мельнице (Рис. 5). В зоне хрупкого разрушения металл имеет кристаллический излом, в остальных зонах преобладает сдвиговый (волоконистый) тип излома. Из полученных данных (Рис. 6) следует, что с увеличением доли волокна в изломе, возрастает ударная вязкость металла, что хорошо коррелируется с данными В.М. Горицкого.

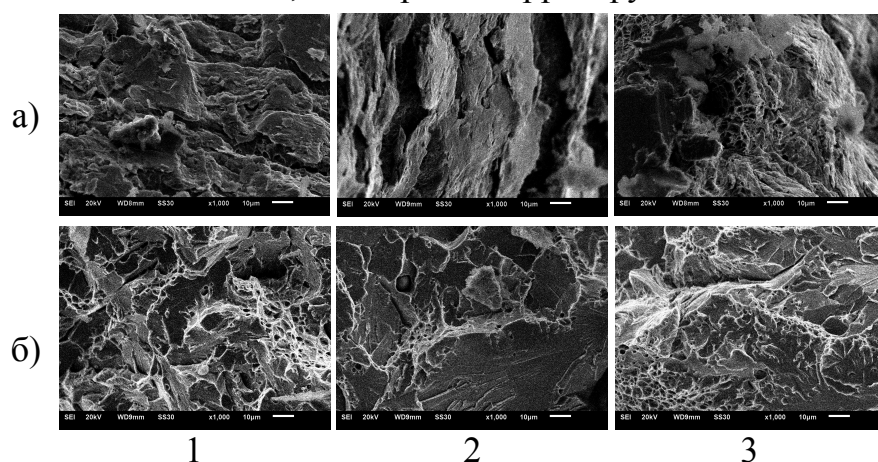


Рис. 5. Электронные фрактограммы излома металла корневого шва ($\times 1000$): а) – зона 1а; б) – зона 3

Варианты приготовления МХП: 1 – гранулят без TiO_2 , 2 – в стандартном смесителе, 3 – в планетарной мельнице

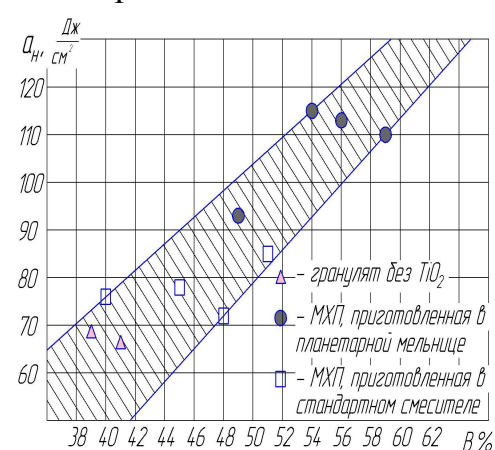


Рис. 6. Зависимость ударной вязкости металла шва от доли волокна в изломе

Фрактографические исследования поверхности излома образцов Менаже показали, что введение диоксида титана в сварочную ванну приводит к уменьшению площади хрупкого излома. Значения ударной вязкости КСУ^{-40} (температура испытаний – минус 40 °С) металла шва при использовании МХП, изготовленной в смесителе «пьяная бочка», увеличиваются на 10–14 %, а при изготовлении в планетарной мельнице – на 20–25 %, по сравнению с соединениями, сваренными с гранулятом без добавления диоксида титана.

Металлографические исследования показали, что при сварке с МХП, изготовленной по новой технологии в шве формируется мелкозернистая структура с линейным размером зерна в 2 раза меньшим, чем при сварке по старой технологии (Рис. 7). В главе 4 дан анализ термодинамических условий в различных зонах сварочной ванны. Построена модель распределения температуры расплава в продольном сечении ванны (Таблица 4). По габаритам сварочной ванны, полученной при сварке под флюсом с МХП, вычислено время пребывания металла в различных её зонах. По литературным данным составлен список возможных окислительно-восстановительных реакций в сварочной ванне (Таблица 4).

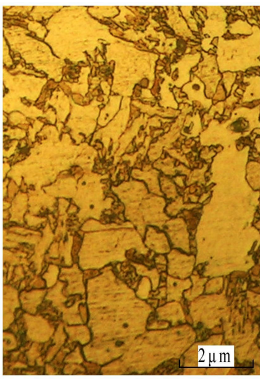
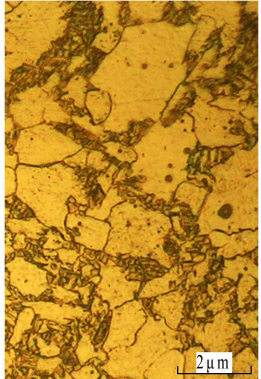
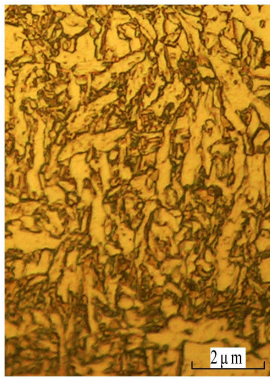
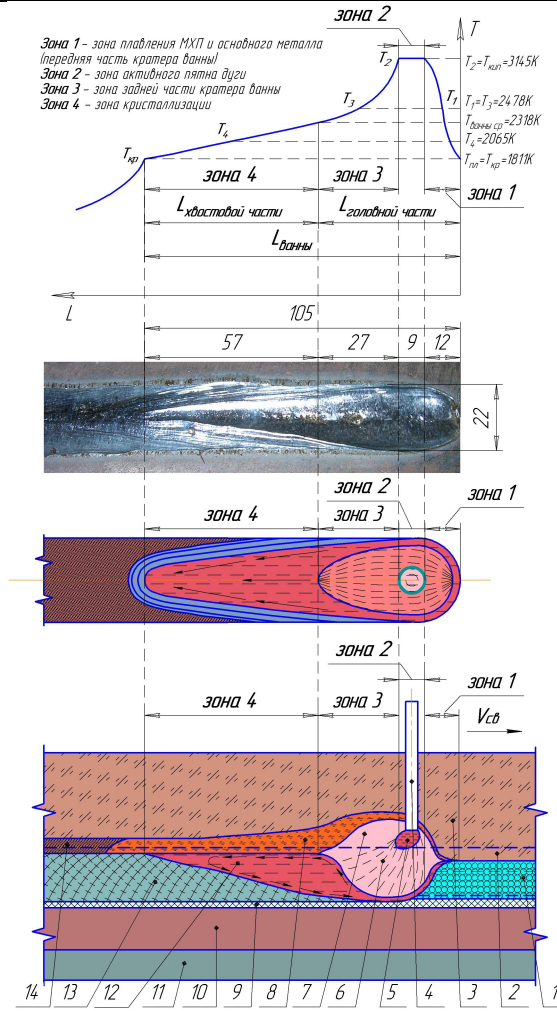
1	2	3
Без TiO_2	МХП «пьяная бочка» $\text{TiO}_2 = 0,4\%$	МХП «планетарная мельница» $\text{TiO}_2 = 0,4\%$
		

Рис. 7. Микроструктура металла корневого шва, выполненного с МХП, изготовленной по сравниваемым технологиям (увеличение $\times 397$): 1 – образец, сваренный с гранулятом без добавления TiO_2 (средний размер зерна $d_{\text{ср}} = 8 \text{ мкм}$), 2 – образец, сваренный с МХП, приготовленной по старой технологии ($d_{\text{ср}} = 8 \text{ мкм}$); 3 – образец, сваренный с МХП, приготовленной по новой технологии ($d_{\text{ср}} = 4 \text{ мкм}$). Средний размер зерна определяли методом секущей по Салтыкову С.А.

Таблица 4.

Схема температурной обстановки в сварочной ванне	№ зоны	Вероятные реакции в сварочной ванне
<p>Зона 1 – зона плавления МХП и основного металла (передняя часть кратера ванны) Зона 2 – зона активного пятна дуги Зона 3 – зона задней части кратера ванны Зона 4 – зона кристаллизации</p> 	Зона 1, 3	$2\text{CO} + [\text{Ti}] \rightleftharpoons \text{TiO}_2 + 2[\text{C}]$ $[\text{Ti}] + 2[\text{O}] \rightleftharpoons \text{TiO}_2$ $\text{Si} + 2\text{O} \rightleftharpoons \text{SiO}_2$ $3\text{TiO}_2 + 4\text{Al} \rightleftharpoons 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Ti}$ $2\text{FeO} + \text{Ti} \rightleftharpoons \text{TiO}_2 + 2\text{Fe}$
	Зона 2	$2\text{CO} + [\text{Ti}] \rightleftharpoons \text{TiO}_2 + 2[\text{C}]$ $2[\text{Al}] + 3[\text{O}] \rightleftharpoons (\text{Al}_2\text{O}_3)$ $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Ti} \rightleftharpoons 3\text{TiO}_2 + 4\text{Al}$ $[\text{Ti}] + 2[\text{O}] \rightleftharpoons \text{TiO}_2$ $\text{Si} + 2\text{O} \rightleftharpoons \text{SiO}_2$ $2\text{FeO} + \text{Ti} \rightleftharpoons \text{TiO}_2 + 2\text{Fe}$
	Зона 4	$2[\text{Al}] + 3[\text{O}] \rightleftharpoons (\text{Al}_2\text{O}_3)$ $2\text{CO} + [\text{Ti}] \rightleftharpoons \text{TiO}_2 + 2[\text{C}]$ $[\text{Ti}] + 2[\text{O}] \rightleftharpoons \text{TiO}_2$ $\text{Si} + 2\text{O} \rightleftharpoons \text{SiO}_2$ $2[\text{SiO}] \rightleftharpoons [\text{SiO}_2] + [\text{Si}]$ $\text{Mn} + \text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}$ $2\text{FeO} + \text{Ti} \rightleftharpoons \text{TiO}_2 + 2\text{Fe}$

1 - металлохимическая присадка (МХП); 2 - стыкуемые элементы; 3 - сварочный флюс АН-47; 4 - электрод (сварочная проволока Св10НМА, 4мм); 5 - капля электродного металла; 6 - электрическая дуга; 7 - шлаковый пузырь; 8 - жидкий шлак; 9 - стекло толщиной 3 мм; 10 - медная подкладка; 11 - стальная подкладка; 12 - расплав в сварочной ванне; 13 - металл шва; 14 - шлаковая корка

Вычислены изменения свободной энергии Гиббса (ΔG^0) и химического потенциала ($\Delta\mu$) (Рис. 8) этих реакций в различных температурных зонах сварочной ванны. В результате расчёта были определены наиболее вероятные химические реакции в каждой зоне сварочной ванны (Таблица 4, Рис. 8).

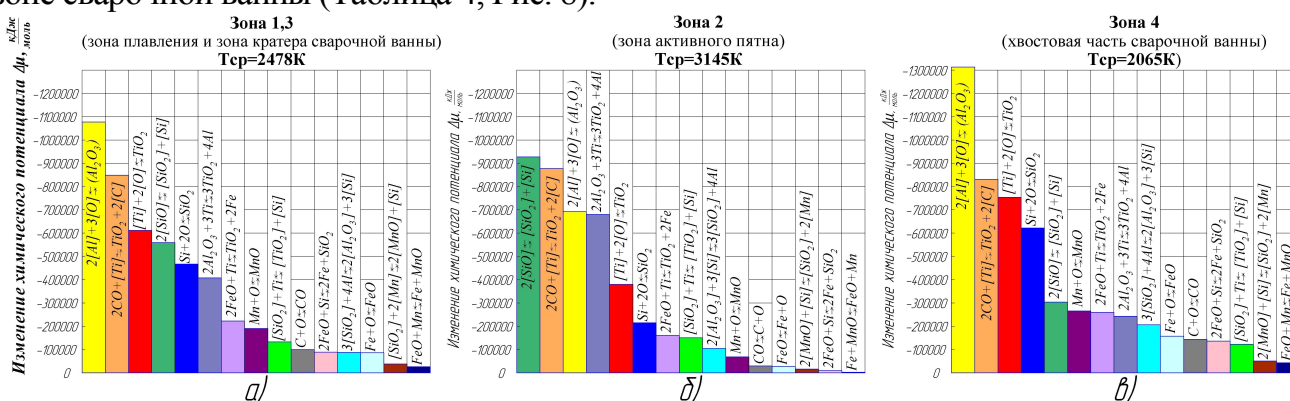


Рис. 8. Изменение химического потенциала $\Delta\mu$ при протекании металлургических реакций в температурных зонах 1, 3 (а), 2 (б), 4 (в)

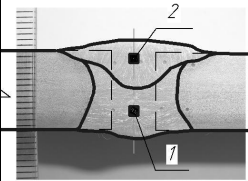
В **зоне 1, 2, 3** происходит взаимодействие модифицирующей добавки TiO_2 с расплавленным металлом гранулята (сварочная проволока Св-10НМА) и основным металлом (сталь 10ХСНД). Флюс в этой зоне только начинает расплавляться, время и площадь его контакта с расплавленным металлом невелика, следовательно, зоне №1 этот процесс, возможно, не учитывать. Согласно термодинамическим расчётам диссоциация диоксида титана, введенного с МХП, в головной части маловероятна. В хвостовой части ванны также высока термическая стойкость диоксида титана. Следовательно, модифицирующие частицы будут сохраняться в виде включений, проходя все температурные зоны сварочной ванны. В хвостовой части сварочной ванны (**зоне 4**) происходит взаимодействие металла сварочной ванны с расплавленным флюсом, благодаря турбулентным потокам расплава в головной части сварочной ванны частицы диоксида титана активно перемешиваются с расплавом и, равномерно распределившись по объему сварочной ванны, переходят в хвостовую часть, где выполняют роль центров кристаллизации. В хвостовой части сварочной ванны в результате реакций (Рис. 8, Таблица 4) образующиеся эндогенные включения кремнезема, глинозема и двуокиси титана не успевают полностью перейти в шлак и остаются в закристаллизовавшемся металле. Поэтому модифицирующие частицы сохраняются в виде включений в температурном режиме зон 1, 2, 3, 4.

Сравнительный химический анализ металла швов показал, что, несмотря на отсутствие титана в основном металле и электродной проволоке, при сварке с проволочной крошкой без добавок TiO_2 (контрольный образец) и в корневом, и в облицовочном шве содержится 0,005 % титана (Таблица 5). Это свидетельствует о химическом взаимодействии сварочной ванны с флюсом АН-47, содержащим около 5,5 % TiO_2 . Содержание Al в шве, зависит от концентрации TiO_2 в сварочной ванне. Амфотерный оксид Al_2O_3 , средняя концентрация которого во флюсе около 11%, при наличии в ванне кислотного диоксида титана переходит из флюса в сварочную ванну.

Более высокая концентрация TiO_2 в сварочной ванне интенсифицирует переход Al_2O_3 из флюса в шов. При этом образуются центры кристаллизации в виде неметаллических включений наноразмерного порядка из оксидных комплексов $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ в нитридо-титановой оболочке как и α -железо, имеющей объёмно-центрированную кубическую кристаллическую решётку. Содержание серы, одного из самых вредных охрупчивающих элементов, в швах, сваренных с МХП, изготовленной по новой технологии, в 2 раза меньше, чем по старой.

Таблица 5.

Результаты химического анализа металла швов

№ п/п	Вариант приготовления МХП	Зона анализа	Содержание элементов в %						Расположение исследованных зон
			Ti	Mn	Si	Al	C	S	
1	Без добавки TiO_2	1	0,005	0,73	0,63	0,03	0,088	0,015	 <p>1 – корневой шов 2 – облицовочный шов</p>
2	Существующая технология добавка TiO_2 в МХП 0,4%	1	0,007	0,70	0,65	0,08	0,077	0,015	
3	Новая технология добавка TiO_2 в МХП 0,4%	1	0,010	0,64	0,61	0,08	0,080	0,007	
4	Без добавки TiO_2	2	0,005	0,95	0,46	0,04	0,070	0,021	
5	Существующая технология добавка TiO_2 в МХП 0,4%	2	0,005	0,96	0,49	0,08	0,070	0,021	
6	Новая технология добавка TiO_2 в МХП 0,4%	2	0,007	0,94	0,54	0,07	0,070	0,01	

С позиций термодинамики гетерофазных реакций предложен **механизм взаимодействия диоксида титана со сварочной ванной** при автоматической сварке стали 10ХСНД под слоем флюса АН-47, содержащего 9–13 % Al_2O_3 . Показано, что введение диоксида титана в сварочную ванну совместно с гранулятом обеспечивает надежную его доставку в реакционную зону и равномерное распределение по всему объёму ванны. Суммарная площадь удельной поверхности раздела «гранулят – расплав» в 11 раз больше удельной площади поверхности раздела «жидкий шлак – сварочная ванна». Поэтому диффузия диоксида титана в расплав будет проходить более интенсивно с поверхности гранулята чем из флюса. Наличие кислотного TiO_2 в расплаве тормозит его диффузию из флюса через жидкий шлак и способствует переходу амфотерного оксида алюминия из флюса в сварочную ванну.

Рентгеноспектральный анализ показал, что наличие алюминия в расплаве приводит к образованию мелкодисперсных неметаллических включений с ядром из оксидов титана и алюминия и внешней оболочкой из нитрида титана, кристаллическая решётка которого когерентна решётке матрицы. Такие включения, по нашему мнению, являются активными центрами кристаллизации, а прочные связи нитридо-титановой оболочки с матрицей затрудняют образование микропустот вокруг включений при нагружении до предела текучести. При этом в шве формируется вязкая морфологическая форма феррита, сочетающая высокие показатели прочности, пластичности и вязкости.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Для оценки прочности сцепления модифицирующих частиц с гранулятом при их совместной механохимической обработке, с достаточной степенью воспроизводимости и удовлетворительной ошибкой эксперимента, можно использовать величину привеса (массу модифицирующих частиц связанных с гранулятом).

2. Разработанная технология получения МХП обеспечивает стабильный её состав и прочные связи между частицами. Прочность сцепления увеличивается с возрастанием массы TiO_2 в присадке, времени и энергии смешивания. В процессе изготовления МХП в высокоэнергетической планетарной мельнице происходит интенсивное измельчение частиц TiO_2 до наноразмерного порядка, а также пластическая деформация и дробление частиц гранулята, что способствует образованию прочных связей между поверхностью

частиц гранулята и диоксида титана. Введение диоксида титана в сварочную ванну совместно с гранулятом обеспечивает надежную его доставку в реакционную зону и равномерное распределение по всему объему сварочной ванны, что обеспечивает повышение стабильности механических свойств металла шва.

3. С позиций термодинамики гетерофазных реакций предложен механизм взаимодействия диоксида титана со сварочной ванной в условиях сварки под флюсом АН-47, содержащим 9–13 % Al_2O_3 . Образовавшиеся в результате реакций на межфазных границах гранулята – расплав и жидкий шлак – расплав эндогенные включения с тугоплавкой нитридо – титановой оболочкой, являются активными центрами кристаллизации и способствуют формированию мелкозернистой структуры металла шва. Между матрицей и нитридо-титановой оболочкой, кубическая кристаллическая решетка которой соответствует решетке α -железа, образуются прочные химические связи, что затрудняет зарождение микропустот и трещин в металле шва при нагружении до предела текучести. Это обеспечивает повышение ударной вязкости металла шва KCU^{40} на 10–14 % при использовании МХП, полученной в цилиндрическом смесителе, а в случае применения МХП, изготовленной в планетарной мельнице – на 20–25 % по сравнению с соединениями, выполненными без добавления диоксида титана.

4. Установлено, что введение в сварной шов наноксидов титана в количестве 0,4 % (масс) является оптимальным и повышает прочностные характеристики металла швов низколегированных сталей.

Основные положения диссертации опубликованы в 16 работах:

1. Исследование прочности сцепления частиц в модифицирующей присадке для сварки мостовых конструкций под флюсом / Д.А. Гуцин [и др.] // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. М.: ЦНТ «НаноСтроительство». 2012. Том 4, № 2. С. 56–69. Гос. регистр. №0421000108. URL: http://nanobuild.ru/ru_RU/journal/Nanobuild_2_2012_RUS.pdf (дата обращения: 09.01.2017).

2. Получение металлохимической сварочной присадки с нанодисперсными частицами диоксида титана / Д.А. Гуцин [и др.] // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. М.: ЦНТ «НаноСтроительство», 2013. Том 5, № 6. С. 53–66. URL: http://nanobuild.ru/ru_RU/journal/Nanobuild_6_2013_RUS.pdf (дата обращения: 09.01.2017).

3. Оценка термодинамических факторов взаимодействия металлохимической присадки со сварочной ванной / Д.А. Гуцин [и др.] // Научный вестник Воронежского ГАСУ. Строительство и архитектура. Воронеж: 2014. Вып. №2 (34). С. 24–33.

4. Болдырев А.М., Гребенчук В.Г., Гуцин Д.А. Взаимодействие диоксида титана со сварочной ванной при автоматической сварке под флюсом стали 10ХСНД с металлохимической присадкой // Сварочное производство. М.: 2014. № 9. С. 14–19.

5. Болдырев А.М., Гребенчук В.Г., Гуцин Д.А. Влияние диоксида титана в составе металлохимической присадки на механические свойства металла шва стали 10ХСНД // Сварка и Диагностика. М.: 2014. №3. С. 39–42.

6. Болдырев А.М., Гребенчук В.Г., Гуцин Д.А. Взаимодействие диоксида титана со сварочной ванной при автоматической сварке под флюсом стали 10ХСНД с металлохимической присадкой // Тяжелое машиностроение. М.: 2015. № 1. С. 36–40.

7. Особенности распределения и роль неметаллических включений в металле шва при введении в сварочную ванну нано оксидов / Д.А. Гуцин [и др.] // Сварка и Диагностика. М.: 2015. № 6. С. 25–28.

8. Boldyrev A.M., Guschin D.A., Grebenchuk V.G. Interaction of titanium dioxide with the weld pool in automatic submerged-arc welding of 10KHSND steel with a metallochemical addition // Welding International. 2015. T. 29. № 9. С. 718–722.

9. Болдырев А.М., Орлов А.С., Гушин Д.А. Новая технология получения гранулированного присадочного материала с наномодифицирующими добавками для дуговой сварки сталей // Нанотехнологии в строительстве. 2016. Том 8, № 6. С. 124–143. URL: http://nanobuild.ru/ru_RU/journal/Nanobuild_6_2016_RUS.pdf (дата обращения: 09.01.2017).

10. Гушин Д.А., Гребенчук И.В., Гребенчук В.Г. Анализ и поиск перспективных направлений комплексного модифицирования металла сварных швов при автоматической сварке под слоем флюса мостовых металлоконструкций // Современные решения обеспечения безопасности мостов. Научные труды ОАО ЦНИИС. Вып. 261. М.: ОАО ЦНИИС, 2011. С. 18–25.

11. Оценка прочности сцепления химической добавки с проволоочной крошкой в металлохимической сварочной присадке / Д.А. Гушин [и др.] // Вестник центрального регионального отделения Российской Академии Архитектуры и Строительных наук. Тамбов - Воронеж: Выпуск 11 (к 20-летию РААСН). Материалы Академических научных чтений «Проблемы архитектуры, градостроительства и строительства в социально-экономическом развитии регионов», Тамбов. 2012. С. 176–181.

12. Болдырев А.М., Гушин Д.А. Влияние технологии изготовления металлохимической присадки (МХП) на механические свойства сварных соединений мостовых металлоконструкций // Технологии упрочнения нанесения покрытий и ремонта: теория и практика, ч.1, Изд-во Политехнического университета, СПб 2013, С. 36–42.

13. Болдырев А.М., Гушин Д.А. Повышение стабильности состава металлохимической присадки для монтажной сварки мостовых конструкций // Вестник центрального регионального отделения Российской Академии Архитектуры и Строительных Наук (Выпуск 12). Материалы Академических научных чтений «Проблемы развития регионов в свете концепции биосферной безопасности и живучести урбанизированных территорий», Курск, 2013. С. 112–123.

14. Болдырев А.М., Гушин Д.А. Повышение ударной вязкости металла шва сварных конструкций стальных мостов // Вестник центрального регионального отделения Российской Академии Архитектуры и Строительных Наук: Выпуск 13: Материалы Академических научных чтений «Научные и инженерные проблемы строительно-технологической утилизации техногенных отходов». Белгород: РААСН, БГТУ им. В.Г. Шухова, 2014. С. 34–41.

15. Болдырев А.М., Гушин Д.А. Повышение хладостойкости и стабильности механических свойств сварных соединений конструкций стальных мостов // Механика разрушения строительных материалов и конструкций: Материалы VIII Академических чтений РААСН – Международной научно-технической конференции. Казань: КГАСУ, 2014. С. 32–39.

16. Болдырев А.М., Гушин Д.А. Анализ тепловой обстановки в сварочной ванне при сварке стали 10ХСНД под флюсом // Вестник Центрального территориального отделения Российской академии архитектуры и строительных наук. Выпуск 15.- Воронеж: Изд-во Ворон. гос. арх-строит. ун-та, 2016. С.165–170.

Патент на изобретение «Способ получения гранулированного присадочного материала для дуговой сварки» А.М. Болдырев, Д.А. Гушин, И.В. Гребенчук, регистрационный номер №2574930, В23К 9/00, приоритет от 12.05.2014, зарегистрировано 15.01.2016.