

На правах рукописи
УДК 621.791

Панкратов Александр Сергеевич

МОДИФИЦИРОВАНИЕ МЕТАЛЛА ШВА НАНОРАЗМЕРНЫМИ
ЧАСТИЦАМИ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА И НИТРИДА ТИТАНА ПРИ
СВАРКЕ ПОД ФЛЮСОМ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ
НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ

Специальность. 05.02.10 «Сварка, родственные процессы и технологии»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



Москва – 2017

Работа выполнена на кафедре технологий сварки и диагностики
МГТУ имени. Н.Э. Баумана

Научный руководитель: кандидат технических наук
КОБЕРНИК Николай Владимирович

МГТУ имени. Н.Э. Баумана, доцент

Официальные оппоненты: доктор технических наук
ШОЛОХОВ Михаил Александрович
ООО «ШТОРМ», директор

кандидат технических наук, доцент
АНТОНОВ Алексей Алексеевич
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М.Губкина,
кафедра сварки и мониторинга нефтегазовых
сооружений, доцент

Ведущая организация: **Санкт-Петербургский политехнический
университет Петра Великого**

Защита состоится «14» декабря 2017 г. в 16:00 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.141.01 при Московском государственном
техническом университете им. Н.Э. Баумана по адресу: 105005, Москва, ул. 2-я
Бауманская, 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

Актуальность работы. Растущие объемы строительства опасных и ответственных сварных металлоконструкций в условиях низких температур накладывают дополнительные требования на механические характеристики сварных соединений, в частности, ударную вязкость сварного шва и стабильность ее значений. Одним из способов сварки, широко применяемым на таких объектах, является автоматическая дуговая сварка под слоем флюса. Однако применение этого способа может вызвать интенсивный рост зерна в шве и околосшовной зоне (ОШЗ) вследствие большого тепловложения, что ведет к падению значений ударной вязкости.

Одним из перспективных способов воздействия на механические характеристики металла шва является его модифицирование. Модифицирование металла шва позволяет увеличить механические свойства, и, в частности, ударную вязкость. При этом применение элементов-модификаторов может не вызывать значительного удорожания сварочных материалов по сравнению с традиционными подходами (например, легированием никелем).

Из четырех основных типов модификаторов наибольший интерес при сварке представляют собой модификаторы, выступающие в качестве центров кристаллизации. Для этого размер частиц, вводимых в готовом виде, должен быть достаточно мал (не более 500 нм). Традиционно для этого применяли подход, при котором в расплав сварочной ванны вводили химические элементы, которые реагировали в реакционной зоне сварочной ванны с образованием тугоплавких соединений искомого размера и концентрации. Однако при таком подходе возникает сложность с контролем требуемого размера тугоплавких частиц и их состава. Образование тугоплавких составляющих зависит от температурных и временных параметров их возникновения. Особый интерес представляет введение таких соединений в готовом виде. Но это стало возможным только за счёт развития нанотехнологий. Аналитический обзор показал, что в данном направлении существует заинтересованность исследователей, однако работы, в основном, носят поисковый характер.

Из вышеизложенного следует, что разработка технологии сварки с применением наноразмерных элементов-модификаторов имеет исключительную актуальность.

Актуальность выбранной темы диссертационного исследования подтверждается его выполнением в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014 – 2020 годы» по теме «Разработка принципов модифицирования металла шва сварных соединений низкоуглеродистых низколегированных сталей за счет применения

наноразмерных частиц» (Соглашение № 14.548.21.0216 от 28.09.2016 г., уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57816X0216).

Целью работы является повышение ударной вязкости металла шва сварных соединений из низкоуглеродистых низколегированных сталей за счет модификации металла шва наноразмерными частицами.

Задачи исследования.

1. На основе литературного анализа определить составы тугоплавких наноразмерных частиц, уже опробованных для модификации металлов и сплавов в различных технологических процессах.
2. Обосновать способ введения наноразмерных частиц в сварочную ванну на основании термодинамического расчета и предварительных экспериментов.
3. Предложить присадочный материал для сварки под флюсом с применением наноразмерных тугоплавких частиц.
4. Провести экспериментальные исследования по выбранной схеме сварки и определить влияние тугоплавких наноразмерных частиц на ударную вязкость металла шва.
5. На основании экспериментальных исследований определить влияние тугоплавких наноразмерных частиц на структуру металла шва.
6. Определить состав тугоплавких наноразмерных частиц, оказывающих наибольшее влияние на свойства металла шва при сварке низкоуглеродистых низколегированных сталей.
7. Разработать технологические рекомендации по дуговой сварке под флюсом низкоуглеродистых низколегированных сталей.

Методы исследования. Результаты работы получены путем теоретических и экспериментальных исследований. Эксперименты по сварке проводили с применением оборудования для автоматической двухдуговой сварки под слоем флюса. Металлографический анализ структуры сварного шва проводили с использованием оптических микроскопов Биомед-2 и Axiovert 200. Механические свойства металла шва определяли путём испытаний образцов типа X на ударный изгиб (ГОСТ 6696) на маятниковом ИО 5003-0.3 при температуре испытаний – 20 °С. Исследования фрактограмм изломов проводили на электронных микроскопах Helios, ESCAN VEGA II с системой рентгеноспектрального микроанализа Oxford INCA Energy 350. Обработку полученных данных проводили с использованием стандартных программ Microsoft Excel, MathCAD и AutoCAD.

Ценность выполненных исследований: показана перспективность применения наноразмерных частиц карбида вольфрама для модификации металла шва при автоматической сварке под флюсом с целью повышения

значений ударной вязкости. Даны практические рекомендации по введению наноразмерных частиц в расплав сварочной ванны.

Научная новизна диссертационной работы состоит в следующем:

1. Показано, что введение наноразмерных частиц в сварочную ванну через лигатуру, предварительно расположенную в разделке, обеспечивает модифицирование металла шва и рост значений ударной вязкости.

2. Установлено, что частицы нитрида титана при их введении в головную часть сварочной ванны диссоциируют с образованием титана и азота. При этом титан участвует в процессах раскисления и легирования металла шва, а азот формирует газовые полости (поры, каналы), что приводит к увеличению разброса значений ударной вязкости.

3. Установлено, что частицы карбида вольфрама при их введении в головную часть сварочной ванны сохраняются в металле шва и выполняют функцию модификатора, что приводит к снижению как размера зерна не менее чем в 2 раза, так и к снижению разброса этого показателя и, как следствие, к увеличению среднего значения ударной вязкости не менее чем на 35 % и снижению разбросу ее значений не менее чем на 40 %.

Практическая значимость. Предложен вариант введения наноразмерных частиц карбида вольфрама в расплав сварочной ванны при автоматической сварке под флюсом. Показана нецелесообразность увеличения объема засыпки лигатуры т.к. избыток кислорода, содержащегося между гранулами, вызывает частичное окисление карбида вольфрама, что приводит к увеличению разброса значений ударной вязкости металла шва. Рекомендуется ограничивать введение на уровне 0,04 об.% композиционных гранул по отношению к металлу шва, что, в частности, соответствует площади засыпки 7 мм^2 при выполнении сварного соединения С-19 по ГОСТ 8713 пластин толщиной 10 мм. Результаты работы были использованы при разработке электродной и присадочной порошковой проволоки, содержащей наноразмерные частицы в шихте и приняты к внедрению при производстве присадочной и электродной проволоки, в шихту которых введены наноразмерные частицы, в ООО «НИИМонтаж» (г. Краснодар).

Достоверность и точность результатов работы подтверждается использованием научно-обоснованных и апробированных методик инженерного анализа и обработки данных, результатами опытной верификации полученных теоретических результатов.

На защиту выносятся:

1. Влияние наноразмерных частиц карбида вольфрама на структуру и свойства металла шва.

2. Механизм поведения наноразмерных частиц нитрида титана при попадании их в головную часть сварочной ванны при автоматической сварке под флюсом и их влияние на структуру и свойства металла шва.

Апробация работы.

Основные результаты работы доложены на VI Международной конференции молодых ученых «Будущее машиностроения России» (г. Москва, 2013 г.), VII Международной конференции молодых ученых «Будущее машиностроения России» (г. Москва, 2014 г.), VII Всероссийской конференции молодых ученых и специалистов «Будущее машиностроения России» (г. Москва, 2015 г.), IX Всероссийской конференции молодых ученых и специалистов «Будущее машиностроения России» (г. Москва, 2016 г.), Международной научно-практической конференции «Технические науки: научные приоритеты ученых» (г. Пермь, 2016), III Международной научно-практической конференции «Новые технологии и проблемы технических наук» (г. Красноярск, 2016 г.) и на научном семинаре кафедры «Технологии сварки и диагностики» МГТУ им. Н.Э. Баумана (г. Москва, 2016).

Личный вклад соискателя заключается в непосредственном участии в исследовательской работе по теме диссертации на всех этапах. Им лично выполнен литературный обзор по теме исследования, выполнены теоретические и экспериментальные исследования, выполнена обработка результатов и их обобщение, подготовлены и сделаны доклады на конференциях и семинарах.

Публикации: материалы диссертации отражены в 5 печатных работах, в том числе 3 в изданиях по перечню ВАК РФ (общий объем 1,23 п.л.)

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 134 страницах машинописного текста, иллюстрируется 57 рисунками, содержит 18 таблиц, состоит из введения, четырёх глав, общих выводов и рекомендаций, списка литературы (97 наименований).

Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность выбранного направления исследований и сформулирована цель и задачи работы.

В первой главе проведен анализ состояния вопроса сварки ответственных металлоконструкций из низкоуглеродистых низколегированных сталей. Проанализирована нормативно-техническая документация, регламентирующая требования к сварке опасных производственных объектов, где используются низкоуглеродистые низколегированные стали для изготовления металлоконструкций с позиций требований к механическим свойствам сварных соединений.

Выявлено, что одной из основных характеристик металла шва является величина ударной вязкости, которая в среднем должна составлять не менее

50 Дж/см² при температуре испытаний «минус» 20 °С для образцов с V-образным надрезом (KCV) и не менее 29 (39) Дж/см² при температуре испытаний «минус» 20 °С для образцов с U-образным (KCU).

Также рассмотрены общие подходы к воздействию на металл шва с позиций улучшения его эксплуатационных свойств. Отдельно выделен принцип модификации металла шва. Процесс модификации хорошо зарекомендовал себя в литье, металлургии, а также сварочном производстве. Так, комплексное модификаирование сталей щелочными земельными металлами (ЩЗМ) и редкоземельными металлами (РЗМ) повышает качество литья при внепечной обработке. А модификация белого чугуна боридом титана повышает его эксплуатационные свойства.

Одним из перспективных методов модификации металла шва является применение тугоплавких частиц. При этом традиционным подходом является введение в металл шва химических элементов, которые взаимодействуют друг с другом с образованием тугоплавких соединений (нитриды, карбиды, карбонитриды и т.д.), выделяющихся в виде частиц размером не более 500 нм. Эффективность применения таких тугоплавких частиц зависит от их вида, размеров и температурных условий. Модификация дисперсными тугоплавкими частицами может проявляться, если частицы либо абсорбируются на границе дендритов и задерживают их рост, либо при охлаждении расплава выступают в качестве центров кристаллизации.

В первом случае наблюдается интенсивное уменьшение размера кристаллов при значительном количестве модификатора (несколько десятых долей масс.%), однако возникает опасность снижения ударной вязкости вследствие концентрирования таких частиц по границам зерен. Во втором случае эффект модификации структуры наблюдается при малом количестве модификатора (сотые доли процента) и приводит к увеличению ударной вязкости металла шва.

Показано, что из всех типов модификаторов с точки зрения повышения ударной вязкости металла шва наибольший интерес представляют собой те, что выступают в качестве центров кристаллизации. Одним из условий для работы модификатора в качестве центра кристаллизации является соответствие размеров его решетки размерам решетки кристаллизующегося сплава.

Помимо традиционного подхода получения тугоплавких частиц в качестве центров кристаллизации в расплаве существует возможность ввода их в готовом виде. Для реализации процесса ввода готовых центров кристаллизации в расплав их размер не должен быть более 500 нм (аналогично требованиям, предъявляемым к размеру в традиционном подходе). Только развитие технологий получения тугоплавких частиц в наноразмерном диапазоне

позволило реализовать этот способ модификации. Однако из-за особых физико-химических свойств их ввод в свободном виде затруднен. Для решения этой проблемы в ИМЕТ им А.А. Байкова (Ю.В. Цветков, А.В. Самохин, С.Н. Анучкин и др.) предложили применение композиционных гранул. Гранулы получают путем смещивания наноразмерных частиц и макрочастиц чистых металлов в планетарной мельнице. Макрочастица выполняет функцию транспортировки и защиты от перегрева. Полученные композиционные гранулы вводят в расплав металла для его модификации.

Анализ литературных источников показал, что имеется ряд работ, посвященных применению наноразмерных частиц для модификации как металла шва при сварке, так и наплавленного металла при наплавке. Применением модифицирующих наноразмерных частиц в области сварки и наплавки занимались такие исследователи, как В.И. Лысак, Г.Н. Соколов, А.А. Артемьев, И.В. Зорин, К.В. Князьков, М.А. Кузнецов, С.В. Макаров и д.р. Во всех работах отмечается положительный эффект от введения частиц в расплав сварочной ванны: измельчение структуры, ее выравнивание (получение равноосной структуры металла шва). При этом в ряде работ отмечается повышение механических характеристик металла шва, в частности ударной вязкости. При этом максимальный эффект достигается при ограничении теплового воздействия на частицы. Так, например, согласно данным Соколова Г.Н. введение 1,5 масс.% наноразмерных карбидов вольфрама в состав керамического флюса при сварке под флюсом приводит к диспергированию структуры и повышению значений ударной вязкости в 2 раза при температуре испытаний «минус» 60 °С.

На основе аналитического обзора для работы выбраны частицы карбида вольфрама (WC) и нитрида титана (TiN). Первые успешно применялись при различных способах сварки (ручная дуговая сварка, сварка под флюсом). При этом параметры кристаллической решетки карбида вольфрама и железа отличаются незначительно: WC имеет гексагональную решетку с параметрами: $a=0,2906$ нм и $c=0,2839$ нм. Нитрид титана хорошо зарекомендовал себя при применении его в качестве модifikатора в процессах литья. Кроме того, нитрид титана является одним из химических соединений, получение которого инициируют при традиционном подходе к модификации металла шва. Параметры решетки нитрида титана: кубическая, $a=0,422-0,424$ нм.

Рассмотрены основные схемы введения наноразмерных тугоплавких частиц в сварочную ванну, из которых можно выделить два различных подхода:

1. Наноразмерные частицы вводят в состав электродных материалов;
2. Наноразмерные частицы вводят в состав присадочных материалов и во флюс.

В первом случае наноразмерные частицы подвергаются интенсивному нагреву, когда как во втором это влияние снижается. При этом все исследователи отмечают положительный эффект от введения наноразмерных частиц.

В работе в качестве схемы введения наноразмерных тугоплавких частиц в сварочную ванну выбрана схема ввода при помощи «лигатуры», опробованная в работе В.Д. Кузнецова, И.В. Смирнова и К.П. Шаповалова применительно к дуговой сварке плавящимся электродом в среде защитных газов. «Лигатура» представляет собой композиционные гранулы, содержащие наноразмерные частицы, которые предварительно укладывают в разделку перед сваркой (Рис. 1). При этом композиционные гранулы могут использоваться как в свободном виде, так и виде прессовок. Такой подход позволяет дозировать наноразмерные частицы, вводимые в сварочную ванну. Кроме того, они попадают непосредственно в расплав, минуя высокотемпературную область дуги.

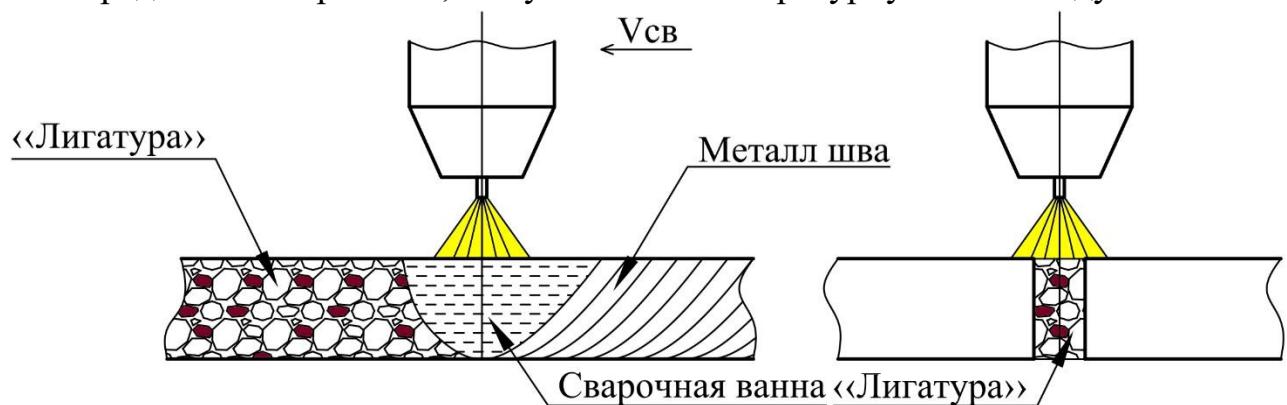


Рис. 1.
Схема механизированной сварки с «Лигатурой»

Во второй главе проведено моделирование поведения вещества, из которого состоят наноразмерные частицы, в расплаве сварочной ванны на основании термодинамического расчета фазовых и химических равновесий с целью установления направления протекания химических реакций в сварочной ванне при его введении.

Карбид вольфрама и нитрид титана обладают температурой плавления 3060 К и 3220 К соответственно.

При использовании выбранной схемы введения наноразмерных частиц они попадают в «головную часть» в сварочной ванне, температура которой, согласно данным Н.Н. Потапова, колеблется от температуры плавления расплава до 3000 К. При этом в расплаве сварочной ванны содержатся различные другие химические элементы, между которыми возможно химическое взаимодействие. Для анализа этого взаимодействия было проведено компьютерное моделирование возможных химических реакций методом термодинамического

расчета фазовых и химических равновесий при помощи разработанного в МГТУ им Н.Э. Баумана программного комплекса «Терра».

При проведении моделирования было принято, что в расплав сварочной ванны входят следующие химические элементы: кремний (Si), марганец (Mn), углерод (C), железо (Fe). Также отдельно учитывалось влияние никеля, который входит в состав композиционных гранул, и кислорода на протекание реакций.

Расчеты равновесных составов проводились для изобарно-изотермических условий в диапазоне температур 1500 – 3500 К при общем давлении 0,1 МПа.

Анализ результатов моделирования показал, что карбид вольфрама может оставаться стабильным в рассматриваемом диапазоне температур. При этом в сварочную ванну следует вводить раскислители для предотвращения окисления карбида вольфрама.

Нитрид титана устойчив лишь до температуры 1900 К. При превышении этой температуры происходит диссоциация соединения с образованием титана и азота. Эти элементы могут по-разному влиять на свойства металла шва. Титан – это активный раскислитель, который эффективно связывает кислород с образованием тугоплавкого оксида TiO_2 . Кроме того, при достаточной раскисленности расплава и при содержании в последнем кремния, возможно образование силицидов титана $TiSi$. Содержание азота меньше предела растворимости приводит к легированию стали азотом, а при содержании выше предела растворимости возможно появление пор. Таким образом, при введении нитрида титана следует ограничивать его содержание таким количеством, чтобы обеспечить растворение выделившегося азота в зависимости от объема сварочной ванны: массовая доля средней растворимости азота при 1880 К составляет $0,044 \pm 0,0021\%$.

Полученные данные позволяют ожидать сохранения частиц карбида вольфрама в сварочной ванне при введении их через «лигатуру». Низкая термическая стойкость нитрида титана дает основания ожидать его диссоциации. При этом высвободившийся титан может выступить в роли рафинирующей добавки, а также есть риск повышенного порообразования из-за появления азота.

Третья глава содержит сведения о методике проведения экспериментальных исследований по влиянию наноразмерных частиц на структуру и свойства металла шва при сварке под флюсом.

В качестве модифицирующих частиц исследованы соединения карбида вольфрама (WC), нитрида титана (TiN). Размер применяемых частиц 30 – 100 нм. Частицы были предоставлены лабораторий №16 ИМЕТ им. А.А. Байкова.

С использованием WC и TiN изготовили «лигатуру», которая представляет собой композиционные гранулы из порошка никеля (ПНЭ-1 ГОСТ 9722-97) микронного размера (средний размер частиц не менее 50 мкм) и внедренных в

него наноразмерных частиц. Получившиеся композиционные гранулы имеют состав 70 масс. % никеля и 30 масс. % модификатора. Такая комбинация позволяет ввести наноразмерные частицы в сварочную ванну, при этом частицы никеля выполняют не только транспортирующую роль, но и защищают наночастицы от перегрева.

Экспериментальные исследования проводили при проведении модельного эксперимента, где в разделку перед сваркой засыпали «лигатуру». А затем выполняли сварку с использованием двух проволочных электродов (двуудуговая сварка под флюсом) (Рис. 2).

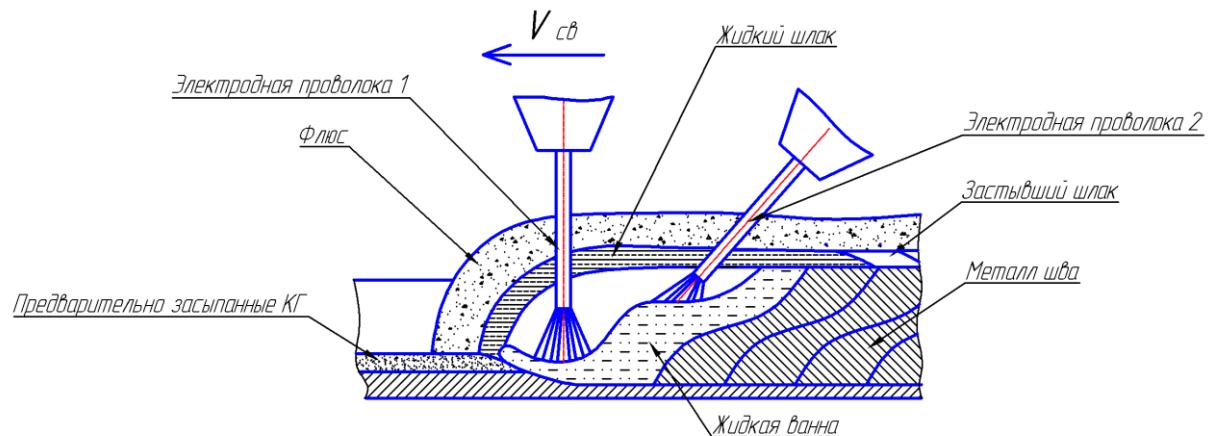


Рис. 2.
Схема модельного эксперимента

При таком способе создается течение металла в сварочной ванне, которое дополнительно способствует равномерному распределению наноразмерных частиц по всему ее объему, и экранирует их от прямого воздействия дуги.

Режимы сварки были подобраны экспериментально из соображений обеспечения формы шва, соответствующего требованиям ГОСТ 8713: тип сварного соединения С-19 при толщине свариваемых пластин из Ст3сп (ГОСТ 380) 10 мм. Режимы сварки были следующие: на первой дуге сила тока 630 – 670 А, ток постоянный, обратной полярности (DC+), напряжение на дуге 27 – 29 В, угол наклона электрода 90 °; на второй дуге: сила тока 600 – 650 А, ток переменный, баланс 25 % (AC 25%), напряжение на дуге 31 – 33 В, скорость сварки 76,2 см/мин, угол наклона второго электрода 60 °.

Комбинация сварочная проволока и флюс (L-61 и 761) выбраны исходя из условия получения шва за один проход и, согласно данным производителя, обеспечивают химический состав наплавленного металла, приведенный в Таблице 1.

Таблица 1.

Химический состав наплавленного металла

Химический элемент	Углерод	Марганец	Кремний	Фосфор	Сера	Железо
масс.%	0,08	1,7	0,9	<0.03	<0.025	Остальное

Для установления степени влияния наноразмерных частиц при выполнении экспериментальных исследований количество композиционных гранул, вводимых в расплав сварочной ванны, варьировалось от 0,03 до 0,04 об.% (Таблица 2). Кроме того, были выполнены образцы без модификатора (базовый вариант), а также образцы, в которых использовали порошки чистого никеля (ПНЭ-1 ГОСТ 9722-97).

Таблица 2.

Опробованные варианты засыпки

Лигатура	Высота засыпки, мм	$K_{\text{кг}}^V$, об.%	Масса засыпки, г	K_h , масс.%	K_{Ni} , масс.%
Базовый	-	-	-	-	-
Л/Ni	2	0,03	4,82	-	1,10
Л/Ni-WC			5,12	0,29	1,17
Л/Ni-TiN			3,11	0,18	0,71
Л/Ni	3	0,04	5,48	-	1,56
Л/Ni-WC			5,91	0,34	1,35
Л/Ni-TiN			4,67	0,27	1,06

Такой диапазон количества композиционных гранул выбран из соображения обеспечения их стабильного дозирования с одной стороны, а с другой ограничено количество вводимого никеля на уровне 1,5 масс.% (т.к. при превышении этого значения влияние никеля становится преобладающим).

Полученные образцы подвергали испытанию на ударный изгиб (образцы с V-образным надрезом по ГОСТ 6996) при температуре испытаний - 20 °C, а также исследованию структуры. Фрактографический анализ изломов после испытаний на ударный изгиб проводили с использованием электронной микроскопии. Также на изломах проводили химический анализ металла шва.

Четвертая глава содержит данные о проведении исследований влияния наноразмерных частиц на структуру и механические свойства металла шва при введении частиц в головную часть сварочной ванны с использованием «лигатуры».

Анализ структуры металла шва показал, что при введении наноразмерных частиц карбида вольфрама наблюдается измельчение зерна: средняя ширина первичных кристаллов уменьшается не менее чем в 2 раза. При этом структура становится более равномерной, что положительно сказывается на пластических характеристиках. При введении нитрида титана также наблюдается уменьшение средней ширины первичных кристаллов, однако разброс значений ширины растет.

Введение в расплав сварочной ванны порошка никеля в суммарном количестве 1,10 – 1,56 масс. % приводит к незначительному росту среднего значения ударной вязкости металла шва на 13 и 7 % соответственно по сравнению с базовым вариантом. При этом наблюдается снижение стабильности ее значений (Рис. 3). Незначительное влияние никеля на ударную вязкость металла шва объясняется его малым количеством при большом содержании марганца в наплавленном металле. Кроме того, применение «лигатуры» в виде порошка никеля приводит к снижению содержания кремния в металле шва практически на треть, при этом изменение содержания марганца не наблюдается (Таблица 3). Такое явление связано с поступлением в расплав сварочной ванны дополнительного кислорода, находящегося между частицами «лигатуры».

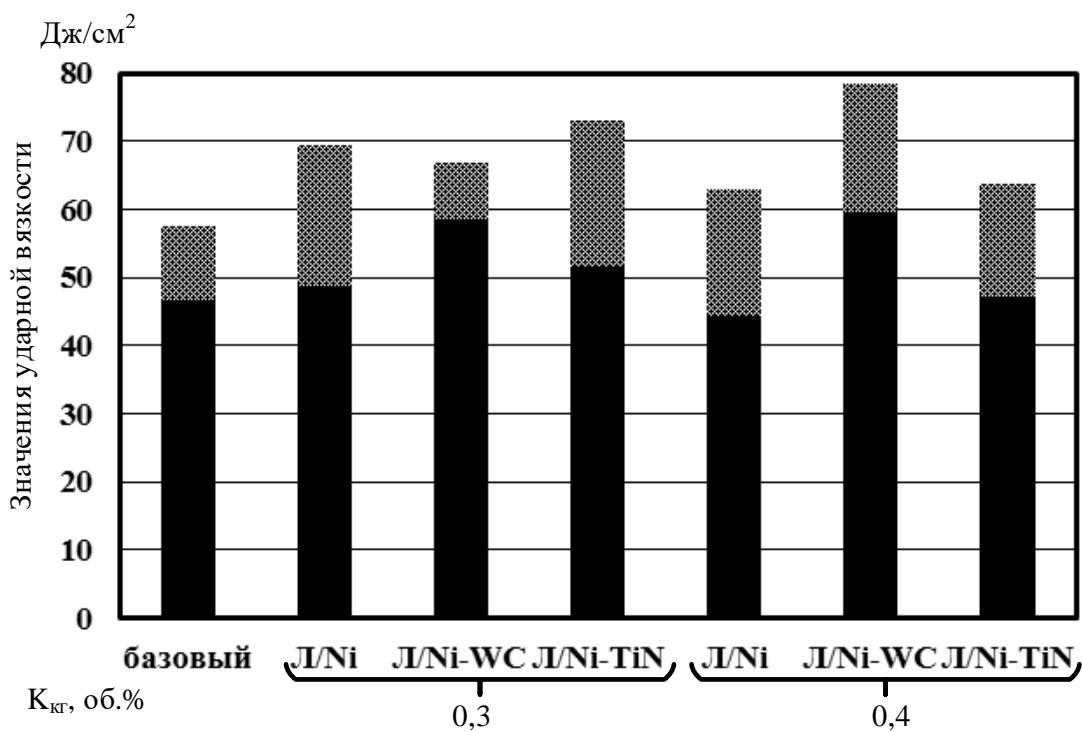


Рис. 3.

Результаты испытаний на ударную вязкость при температуре «минус» 20 °С:
 ■ – минимальное значение ударной вязкости, Дж/см²; ■ – разброс значений ударной вязкости

Применение «лигатуры», в состав которой введены наноразмерные частицы карбида вольфрама, приводит к увеличению среднего значения ударной вязкости металла шва на 26 и 36 % по сравнению с базовым вариантом, и на 12 и 26 % по сравнению с использованием «лигатуры» из порошка никеля соответственно (Рис. 3). При этом стоит отметить, что при введении меньшего количества «лигатуры» с карбидом вольфрама разброс значений снижается на 39 % относительно базового варианта. Также следует отметить, что содержание кремния в металле шва с увеличением количества частиц карбида вольфрама практически не изменяется (Таблица 3). При фрактографическом анализе было обнаружено содержание вольфрама в металле шва. При этом в неметаллических включениях, обнаруженных в металле шва, вольфрам не найден.

Таким образом, введение карбида вольфрама через «лигатуру» позволяет сохранить его стабильность, модифицировать структуру металла шва и повысить ударную вязкость на 26 – 36 % при снижении разброса значений, что объясняется его влиянием на структуру.

Таблица 3.

Результаты химического анализа изломов

Лигатура	$K_{\text{нг}}^V$, об. %	Химический элемент, масс.%				
		Mn	Si	Ni	Ti	W
базовый	-	0,97-1,13 1,03	0,22-0,49 0,4	-	-	-
Л/Ni	0,03	1,02-1,43 1,24	0,00-0,31 0,17	0,00-0,60 0,29	-	-
Л/Ni-WC		0,77-1,53 1,09	0,01-0,14 0,05	0,32-0,58 0,42	-	0,23-0,51 0,35
Л/Ni-TiN		0,62-1,26 0,95	0,09-0,41 0,24	0,29-0,61 0,46	0,08-0,18 0,14	-
Л/Ni	0,04	1,30-2,04 1,67	0,18-0,42 0,28	0,06-0,63 0,38	-	-
Л/Ni-WC		1,04-1,45 1,21	0,05-0,22 0,13	0,14-0,91 0,56	-	0,22-0,33 0,27
Л/Ni-TiN		0,78-1,14 0,99	0,15-0,30 0,19	0,39-0,65 0,51	следы	-

Введение наноразмерных частиц нитрида титана в составе «лигатуры» приводит к образованию пор в металле шва. При этом с ростом количества вводимых частиц увеличивается пористость, вплоть до образования газовых каналов с частичным выходом на поверхность сварного шва при введении максимально опробованного количества нитрида титана (0,27 масс. %).

Анализ стенки газового канала в металле шва, выполненного с применением лигатуры Л/Ni-TiN, проводили при анализе изломов, полученных после испытаний на ударную вязкость. На стенках газовых каналов (Рис. 4, а) присутствуют шарообразные включения (Рис. 4, б), что заметно на фрактограммах излома. Результаты химического анализа этих включений показали присутствие в их составе таких химических элементов как титан, кремний, марганец и кислород (Таблица 4, точка 1), что позволяет интерпретировать их как включения шлака, образовавшиеся в результате взаимодействия титана и кремния между собой и кислородом. Также следует отметить, что по всей стенке канала видны следы никеля (Таблица 4, точки 2, 3 и 4).

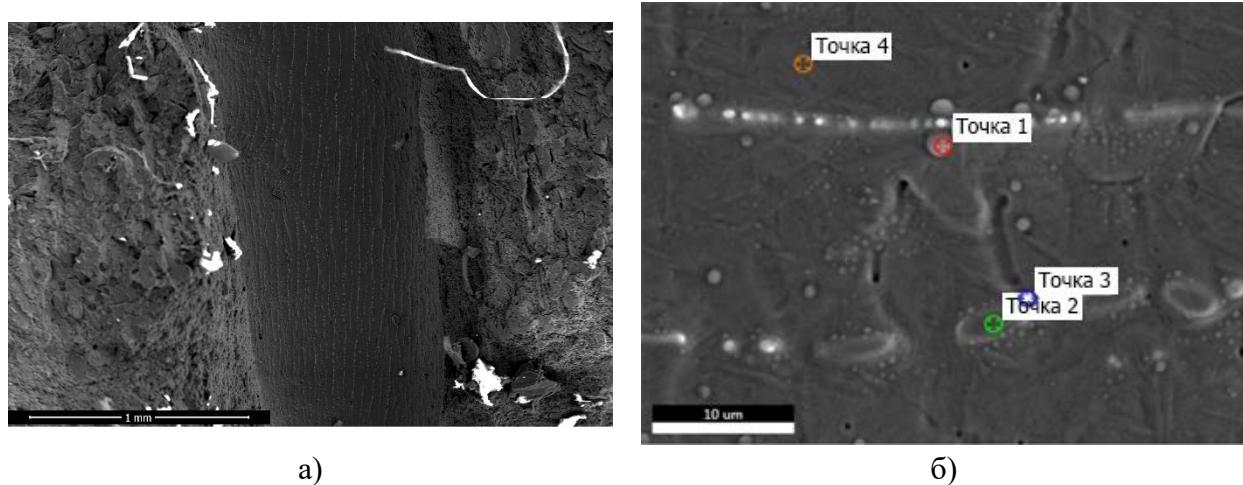


Рис. 4.

Фрактограмма и химически анализ стенки поры; образец Л/Ni-TiN, $K_v^{kr}=0,04$ об.%

Таблица 4.

Химический анализ по точкам в соответствии с Рис. 4, б

Элемент	Точка 1	Точка 2	Точка 3	Точка 4
Ti	0,77	0,00	0,00	0,00
Mn	17,35	1,04	9,81	1,01
Si	11,22	0,00	8,43	0,00
Ni	0,32	0,77	0,34	0,84
O	27,56	0,00	5,25	0,00

Источником никеля и титана являются композиционные гранулы, т.к. эти элементы отсутствуют в составе электродных проволок, а также в основном

металле. Поэтому полученные результаты косвенно свидетельствуют об интенсивном процессе диссоциации частиц нитрида титана и протекание реакций взаимодействия продуктов этой диссоциацией с другими химическими элементами, входящим в состав расплава сварочной ванны.

Результаты оценки химического состава металла шва также проводили по изломам в зонах между газовыми включениями, и они представлены в Таблице 3. Видно, что введение в расплав сварочной ванны композиционных гранул, содержащих частицы нитрида титана, не влияет на содержание марганца, однако приводит к снижению количества кремния в металле шва, а также к появлению в металле шва никеля. Это свидетельствует об усвоении композиционных гранул расплавом сварочной ванны, а также о взаимодействии кремния с титаном и кислородом с образованием шлаковых включений и его выводу из расплава. Причем, чем выше количество вводимых частиц нитрида титана, тем больше кремния связывается в шлаковые включения (Таблица 3). Кроме того, шлаковые включения присутствуют в металле шва всех образцов, где используется нитрид титана. Результаты экспериментов согласуются с выводами, полученными в ходе проведения моделирования.

Не смотря на наличие пор в металле швов, выполненных с применением нитрида титана, их ударная вязкость оказалась выше средних значений базового варианта (Рис. 3) в связи с введением никеля и микролегированием титаном. Наличие пористости привело к росту разброса значений ударной вязкости.

Таким образом, введение в сварочную ванну наноразмерных частиц нитрида титана через «лигатуру» не целесообразно в связи с формированием пор, а также выводом из металла шва кремния в шлак.

Основные выводы и результаты работы.

1. Впервые предложено вводить наноразмерные частицы при автоматической сварке под флюсом при помощи лигатуры и экспериментально подтверждена эффективность такой схемы. При этом лигатура должна представлять собой композиционные гранулы, состоящие из частиц никеля размером до 50 мкм и наноразмерных частиц средним размером не более 100 нм в соотношении 70 масс.% никеля и 30 масс.% наноразмерных частиц.

2. Термодинамические расчеты показали, что карбид вольфрама сохраняет свою стабильность в условиях расплава сварочной ванны. При этом выявлена возможность его окисления в присутствии кислорода и отсутствии активных раскислителей, что накладывает требование на содержание кремния и других элементов-раскислителей в составе основных сварочных материалов. Нитрид титана в тех же условиях склонен к диссоциации с выделением титана и азота.

3. При введении 0,29 масс.% наноразмерных частиц карбида вольфрама в виде лигатуры в расплав сварочной ванны наблюдается рост как средних значений ударной вязкости металла шва, так и стабильности этого показателя, что вызвано уменьшением ширины первичных кристаллитов металла шва на 47% (с 394,0 мкм до 268,9 мкм) и повышению равномерности размеров первичных кристаллитов в металле шва на 75 %.

4. Введение 0,34 масс.% наноразмерных частиц карбида вольфрама в виде лигатуры в расплав сварочной ванны приводит к увеличению разброса значений ударной вязкости более чем в 2 раза по сравнению с введением 0,29 масс.% частиц, что вызвано частичным окислением соединения кислородом, поступающим совместно с лигатурой.

5. Введение в расплав сварочной ванны 0,29 масс.% и 0,34 масс.% частиц карбида вольфрама приводит к повышению среднего значения ударной вязкости металла шва при температуре испытаний «минус» 20 °C на 26% и 36% соответственно, при этом введение 0,29 масс.% наноразмерных частиц приводит к уменьшению относительного разброса значений ударной вязкости на 39 %.

6. Экспериментально показано, что введение нитрида титана в расплав сварочной ванны через головную часть приводит к увеличению относительного разброса значений ударной вязкости на 70 % и 40 % при введении в расплав сварочной ванны 0,18 масс.% и 0,27 масс.% наноразмерных частиц соответственно, что связано с пористостью металла шва.

7. Пористость металла шва связана с диссоциацией нитрида титана в условиях расплава сварочной ванны. При этом титан образует неметаллические включения, в состав которых также входят кремний и кислород, которые обнаруживаются как в металле шва, так и на стенках пор.

8. Введение наноразмерных частиц нитрида титана приводит к росту средних значений ударной вязкости металла шва, несмотря на порообразование. Это связано с уменьшением ширины первичных кристаллитов металла шва на 66 и 95 % при введении в расплав сварочной ванны 0,18 масс.% и 0,27 масс.% наноразмерных частиц соответственно.

9. Введение 0,18 масс.% и 0,27 масс.% частиц нитрида титана в расплав сварочной ванны приводит к повышению среднего значения ударной вязкости металла шва при температуре испытаний «минус» 20 °C на 19 % и 12 % соответственно.

10. По результатам исследования рекомендуется применять наноразмерные частицы карбида вольфрама в составе лигатуры, которая предварительно равномерно распределяется в разделке вдоль всего шва. При

этом сварочные материалы должны обеспечивать состав наплавленного металла типа Г2С.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ

1. Современные представления о модифицировании наплавленного металла и металла шва наноразмерными частицами (обзор) / А.С. Панкратов [и др.]// Сварка и диагностика. 2015. №5. С. 13 – 18 (0,3 п.л./ 0,08 п.л.).
2. Панкратов А.С., Линник А.А., Коберник Н.В. Влияние наноразмерных порошков карбида вольфрама на структуру и свойства металла шва // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. 2013. №6(639). С. 66 – 71 (0,3 п.л./ 0,1 п.л.).
3. Особенности формирования структуры металла шва при введении наноразмерных частиц в расплав сварочной ванны / А.С. Панкратов [и др.]// Технология металлов. 2016. №1. С. 11 – 15 (0,25 п.л./0,04 п.л.).
4. Модифицирование наплавленного металла наноразмерными частицами карбида вольфрама с целью повышения эксплуатационных свойств сварных соединений / А.С. Панкратов [и др.]// Инженерный вестник. 2013. № 4. С. 9 – 12 (0,19 п.л./0,05 п.л.)
5. Formation of the Structure of the Weld Metal upon the Introduction of Nanoparticles into the Weld Pool / A.A. Silkin, A.A. Linnik, A.S. Pankratov, Yu. A. Kurganova, N.V. Kobernik, R.S. Mikheev // Russian Metallurgy (Metally). Vol. 2016, No. 13, pp 1253 – 1256. DOI: 10.1134/S0036029516130206 (0,19 п.л./0,03 п.л.).