

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Сибирский государственный индустриальный университет»

На правах рукописи



Крюков Роман Евгеньевич

**ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИРОДА И ЗАКОНОМЕРНОСТИ
ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ, СВОЙСТВ СТАЛЬНЫХ
СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ЭЛЕКТРОДУГОВЫХ
ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ
УГЛЕРОДФТОРСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 01.04.07 Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант:

заслуженный деятель науки РФ,
доктор физ.-мат. наук, профессор
Громов Виктор Евгеньевич

Новокузнецк – 2022

Содержание

	Стр.
Введение.....	5
Глава 1 Механизмы и физическая природа влияния различных факторов на структурно-фазовое состояние и свойства металла сварных швов и наплавленных слоев, выполненных электродуговым способом.....	17
1.1 Механизмы и физическая природа влияния флюсов на свойства металла сварных швов и электродуговых наплавов.....	17
1.2 Влияние легирующих элементов на свойства металла наплавленных слоев при использовании порошковых проволок.....	38
1.3 Наплавочные материалы и свойства металла износостойких наплавов деталей оборудования, работающих при повышенных температурах	43
1.4 Влияние структурно-фазовых состояний стали на износостойкость электродуговых покрытий.....	50
Выводы и постановка задач исследования.....	58
Глава 2 Механизмы и физическая природа влияния углеродфторсодержащих материалов на макро-, микроструктуру и свойства металла стальных сварных швов и наплавленных слоев.....	63
2.1 Теоретическое обоснование газозащитного и рафинирующего эффектов различных углеродфторсодержащих флюсовых материалов.....	63
2.2 Исследование влияния углеродфторсодержащих флюсовых материалов на макро- и микроструктуру металла сварных швов.....	69
2.3 Исследование влияния углеродфторсодержащих флюсовых материалов на и физико-механические свойства металла сварных швов и наплавленных слоев.....	98
2.4 Исследование влияния содержания кислорода, водорода и азота на физико-механические свойства металла сварных швов и наплавленных слоев.....	103
2.5 Исследование влияния углеродфторсодержащих флюс-добавок на макро-, микроструктуру и физико-механические свойства металла сварных швов и наплавленных слоев, выполненных с применением флюсов на основе заменителей природных материалов	110
Выводы по Главе 2.....	120
Глава 3 Механизмы и закономерности повышения абразивной износостойкости электродуговых покрытий, наплавленных с применением углеродфторсодержащих порошковых проволок.....	124
3.1 Исследование влияния углеродфторсодержащих материалов на макро-, микроструктуру, твердость и абразивную износостойкость наплавов порошковой проволоки системы Fe-C-Si-Mn-Cr-V-Mo ..	124
3.2 Исследование влияния углеродфторсодержащих материалов на макро-, микроструктуру, твердость и абразивную износостойкость наплавов порошковой проволоки системы Fe-C-Si-Mn-Cr-W-V ...	132

3.3 Исследование макро-, микроструктуры, твердости и абразивной износостойкости наплавов, выполненных порошковой проволокой, содержащей вольфрамовые руды	139
3.4 Исследование макро-, микроструктуры, твердости и абразивной износостойкости наплавов, выполненных порошковой проволокой, содержащей оксиды хрома.....	150
3.5 Исследование макро-, микроструктуры, твердости и абразивной износостойкости наплавов, выполненных порошковой проволокой, содержащей оксиды марганца	159
3.6 Исследование влияния углеродфторсодержащих материалов на макро-, микроструктуру, твердость и абразивную износостойкость наплавов порошковой проволоки системы Fe-C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo .	165
Выводы по Главе 3.....	179
Глава 4 Анализ структурно-фазового состояния, дефектной субструктуры и морфологии поверхности разрушения металла наплавов и сварных швов, выполненных с применением углеродфторсодержащих материалов.....	182
4.1 Исследование влияния элементного состава порошковой проволоки системы Fe-C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo на структуру и фазовый состав металла наплавленных слоев.....	182
4.1.1 Наплавка проволокой системы Fe-C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo с использованием аморфного углерода.....	184
4.1.2 Наплавка проволокой системы Fe-C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo с использованием углеродфторсодержащего материала	192
4.1.3 Сравнительный анализ структурно-фазовых состояний и поверхности разрушения металла, наплавленного порошковыми проволоками системы Fe-C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo с использованием аморфного углерода и углеродфторсодержащего материала.....	198
4.2 Исследование влияния элементного состава флюса на структуру, фазовый состав, дислокационную субструктуру и поверхность разрушения наплавленного слоя.....	207
4.2.1 Наплавка, выполненная под флюсом из шлака силикомарганца без использования углеродфторсодержащей добавки	208
4.2.2 Наплавка, выполненная под флюсом из шлака силикомарганца с использованием углеродфторсодержащей добавки	215
4.2.3 Сравнительный анализ структурно-фазовых состояний и поверхности разрушения металла наплавленных слоев, полученных с применением различных флюсов.....	222
4.3 Исследование влияния флюса на основе шлака силикомарганца и углеродфторсодержащих добавок на структуру и фазовый состав металла сварных швов.....	233
Выводы по Главе 4.....	244

Глава 5 Физические основы промышленных технологий электродуговой сварки и наплавки, с применением углеродфторсодержащих флюсов и порошковых проволок, обеспечивающих получение стальных сварных швов и покрытий с особыми эксплуатационными свойствами.....	246
5.1 Разработка физических основ промышленных технологий производства и применения флюсов на основе углеродфторсодержащих материалов для электродуговой сварки стальных резервуаров для нефтепродуктов в северном исполнении	246
5.2 Практическое применение флюсов на основе шлаков производства силикомарганца для электродуговой сварки и наплавки	252
5.3 Практическое применение углеродфторсодержащих порошковых проволок для электродуговой наплавки	254
Выводы по Главе 5.....	255
Заключение.....	257
Список литературы.....	261
Приложения.....	306

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

В настоящее время широкое распространение получили различные способы, методы и технологии создания неразъемных соединений и покрытий металлов и сплавов посредством электрической дуги. Поскольку в машинах и механизмах до 80 % аварий и отказов вызвано износом, а для восстановления работоспособности изношенной поверхности требуется в 5 – 8 раз меньше технологических операций, чем при изготовлении новой детали, электродуговую наплавку и электродуговые покрытия применяют для повышения долговечности и срока службы стальных деталей и изделий в условиях интенсивного абразивного износа, коррозии и эрозии под воздействием агрессивной окружающей среды. Дуговая сварка под флюсом с применением порошковых проволок является одним из самых экономичных и производительных процессов, обеспечивающих высокое качество стальных неразъемных соединений. В условиях высокоэнергетического воздействия электрической дуги, температуры столба которой могут достигать 6000 °С, в металле неразъемных соединений, основе восстанавливаемой изношенной поверхности и электродуговом покрытии протекает сложный комплекс взаимосвязанных физических, физико-химических и теплофизических явлений и процессов, сопровождающихся изменением его агрегатного состояния, микро- и макроструктуры, дислокационной субструктуры, химического и фазового состава, имеющих решающее значение в формировании необходимого комплекса свойств.

В последнее десятилетие наблюдается опережающее развитие технологий электродуговой сварки, наплавки под флюсом с применением порошковых проволок, создание широкого многообразия новых сварочных материалов (в частности, углеродсодержащих и углеродфторсодержащих флюсов, флюсовых добавок и порошковых проволок) и расширение областей их использования. В связи с этим актуальной научно-практической проблемой современной физики конденсированного состояния и материаловедения явля-

ется установление физической природы, механизмов формирования необходимых эксплуатационных свойств металла неразъемных соединений и электродуговых покрытий, работающих в особых условиях (экстремально низких или высоких температур, абразивного износа, интенсивных механических нагрузок и др.), формируемых с применением новых сварочных материалов.

Степень разработанности проблемы

За последние годы исследования в области изучения структур покрытий, обеспечивающих целенаправленное изменение свойств рабочих поверхностей, повышение надежности и долговечности машин и механизмов, эксплуатирующихся в сложных условиях, достигли значительного прогресса, что отражено в работах отечественных и зарубежных ученых А.И. Сом, Е.Ф. Переплетчикова, И.А. Рябцева, М.Н. Салманова, С.С. Грядунова, M. Keranen, A. Gebert, B. Bouaifi, S.-H. Wang, J.-Y. Chen, L. Xue.

В области формирования высоких физико-механических свойств сварных соединений исследования ученых направлены на изучение закономерностей создания оптимальной структуры сварных швов и связаны с работами В.И. Лысака, Н.П. Алешина, М.М. Штрикмана, В.А. Половцева, В.Ю. Фролова, В.И. Лукина, А.В. Автократовой, А.Н. Смирнова, В.В. Атрощенко, М.В. Радченко. Среди зарубежных исследователей необходимо отметить результаты работ R.S. Mishra, M.A. Sutton, A.P. Reynolds, R.W. Fonda, R. Nandan, Z.W. Chen, K.V. Jata.

Использование углеродфторсодержащих материалов во флюсах открыло новые технологические возможности в повышении качества макроструктуры стальных сварных соединений, электродуговых покрытий и наплавов по содержанию неметаллических включений и газовых пор. Однако отсутствие данных о физической природе и механизмах формирования комплекса свойств (прочности, твердости, абразивной, ударно-абразивной износостойкости и др.), соответствующего условиям их эксплуатации, структурно-фазовых состояниях, дислокационной субструктуре и морфологии поверхностей разрушения наплавов и сварных швов, полученных с использованием

углеродфторсодержащих порошковых проволок и флюсов сдерживает научно-технический прогресс этого перспективного направления.

Диссертация выполнена в рамках реализации Госзаказа 7.5021.2011 «Исследование и разработка новых сварочных материалов и технологий изготовления нефтеналивных резервуаров северного исполнения», Госзадания №11.1531.2014/К «Развитие теории и совершенствование процессов сварки и упрочнения сталей и твердых сплавов на основе формирования наноструктурных сварных швов и покрытий с заданными физико-механическими свойствами для повышения надежности и долговечности инструментов и деталей, узлов и механизмов» и Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых ученых №МК-835.2017.8 «Совершенствование процессов изготовления и применения сварочных флюсов на основе шлака производства силикомарганца для изготовления ответственных металлоконструкций, работающих при экстремально низких температурах».

Цель работы. Выявление физической природы и установление закономерностей формирования макро-, микроструктуры, структурно-фазовых состояний и свойств стальных сварных соединений и электродуговых покрытий, работающих в особых условиях, получаемых с применением углеродфторсодержащих материалов.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

1. Теоретически обосновать механизм и физическую природу влияния углеродфторсодержащих материалов на свойства стальных сварных швов и наплавленных слоев электродуговых покрытий.
2. Установить закономерности влияния химического состава углеродфторсодержащих флюсовых материалов на структуру и физико-механические свойства металла сварных швов и наплавленных слоев, полученных электродуговым способом.
3. Исследовать структурно-фазовые состояния электродуговых покрытий и установить закономерности влияния химического состава на их физико-механические свойства. Научно обосновать выбор рациональных составов

наплавочных материалов для износостойких покрытий систем: Fe-C-Si-Mn-Cr-V-Mo и Fe-C-Si-Mn-Cr-W-V, работающих в условиях высоких температур и Fe-C-Si-Mn-Cr-Mo-V, Fe-C-Si-Mn-Ni-Mo-W-V, Fe-C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo-V, работающих в условиях высокого абразивного износа.

4. Методами современного физического материаловедения, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии исследовать и выявить закономерности влияния углеродфторсодержащих материалов на структурно-фазовые состояния, дефектную субструктуру, морфологию поверхности разрушения сварных швов, электродуговых наплавов и покрытий из низкоуглеродистой стали.

5. Разработать физические основы промышленных технологий электродуговой сварки и наплавки, с применением углеродфторсодержащих порошковых проволок и флюсов, обеспечивающих получение стальных сварных швов и наплавляемых покрытий с особыми свойствами (повышенной ударной вязкости при низких температурах, твердости, износостойкости).

6. Провести практическое апробирование разработанных физических основ на примере технологий сварки стальных резервуаров для нефтепродуктов в северном исполнении, наплавки деталей и изделий, металлургического и горно-шахтного оборудования, эксплуатируемых при высоких температурах и в условиях высокого абразивного износа с использованием углеродфторсодержащих флюсов и порошковых проволок.

7. Внедрить результаты диссертационного исследования в учебный процесс в ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет» (СибГИУ).

Научная новизна

1. Научно обоснованы механизм и физическая природа влияния углеродфторсодержащих материалов на свойства металла сварных швов и наплавленных слоев покрытий, полученных электродуговым способом.

2. Установлены и научно обоснованы закономерности влияния химического состава углеродфторсодержащих флюсовых материалов на макро-

и микроструктуру, временное сопротивление разрыву, предел текучести, относительное удлинение, ударную вязкость при отрицательных температурах и твердость стальных сварных швов и наплавленных слоев, полученных электродуговым способом.

3. Получены новые количественные данные, установлены закономерности и зависимости влияния химического состава электродуговых покрытий систем Fe-C-Si-Mn-Cr-V-Mo, Fe-C-Si-Mn-Cr-W-V, Fe-C-Si-Mn-Cr-Mo-V, Fe-C-Si-Mn-Ni-Mo-W-V и Fe-C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo-V на их твердость и абразивную износостойкость.

4. Впервые с использованием методов сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии установлены закономерности формирования структуры, фазового состава, дислокационной субструктуры и исследована морфология поверхности разрушения сварных швов и наплавов из низкоуглеродистой стали, полученных с использованием углеродфторсодержащих материалов.

5. Установлены механизмы упрочнения (формированием мартенситной структуры при самозакалке, твердорастворное, зернограничное, частицами вторых фаз) электродуговых покрытий систем Fe-C-Si-Mn-Cr-V-Mo, Fe-C-Si-Mn-Cr-W-V, Fe-C-Si-Mn-Cr-Mo-V, Fe-C-Si-Mn-Ni-Mo-W-V и Fe-C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo-V, обеспечивающие повышение их износостойкости.

6. Разработаны физические основы промышленных технологий электродуговой сварки и наплавки, с применением углеродфторсодержащих материалов, на основе которых созданы новые сварочные флюсы и порошковые проволоки.

Научная ценность. Проведены фундаментальные исследования с использованием высокоинформативных методов современного физического материаловедения (сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия) структурно фазовых состояний, дислокационной субструктуры и поверхности разрушения сварных швов и наплавов из низкоуглеродистой стали, полученных с применением углеродфторсодержащих материалов. Дис-

сертационная работа вносит вклад в развитие физики конденсированного состояния, в области изучения физической природы, механизмов и закономерностей формирования макро-, микроструктуры, структурно-фазовых состояний и свойств стальных сварных соединений и электродуговых покрытий, работающих в особых условиях, получаемых с применением углеродфторсодержащих материалов.

Практическая значимость, реализация результатов.

Разработаны физические основы промышленных технологий электродуговой сварки и наплавки, с применением углеродфторсодержащих материалов, на основе которых созданы новые:

- технологии сварки резервуаров для нефтепродуктов в северном исполнении (патенты РФ №№ 2465108, 2467853);
- углеродфторсодержащие флюсы для сварки и наплавки (патенты РФ №№ 2484936, 2564801, 2623982, 2625509, 2576717, 2579412, 2643027, 2643026, 2566235, 2566236, 2625153, 2492983);
- порошковые проволоки для наплавки изделий, эксплуатируемых при высоких температурах и в условиях высокого абразивного износа (патенты РФ №№ 2623981, 2579328, 2661126);
- наплавочные проволоки на основе принципов прямого легирования (патент РФ №2681052);
- наплавочные проволоки для ремонта горношахтного оборудования (патенты РФ №№ 2632505, 2641590).

Результаты разработки основ промышленных технологий апробированы и внедрены в условиях производств АО «Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций», ООО «Элсиб», ООО «Вест-2002». Долевой экономический эффект от внедрения изобретений составил 8,64 млн. рублей.

Результаты диссертационного исследования используются в ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет» в учебном процессе подготовки бакалавров, магистров, обучающихся по направлению 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» направленность

(профиль) «Материаловедение и технология конструкционных и функциональных материалов», 22.03.02 «Металлургия», направленность (профиль) «Металлургия сварочного производства», 22.04.02 «Металлургия», а также аспирантов по специальности 03.06.01 Физика и астрономия, направленность (профиль) «Физика конденсированного состояния», 15.06.01 Машиностроение, направленность (профиль) «Сварка, родственные процессы и технологии».

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Механизм и физическая природа влияния углеродфторсодержащих материалов на свойства металла сварных швов, наплавленных слоев и покрытий, полученных электродуговым способом, основанные на рафинирующем и газозащитном эффекте соединений фтора и углерода.

2. Упрочнение электродугowych покрытий систем Fe-C-Si-Mn-Cr-V-Mo, Fe-C-Si-Mn-Cr-W-V, Fe-C-Si-Mn-Cr-Mo-V, Fe-C-Si-Mn-Ni-Mo-W-V и Fe-C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo-V, обеспечивающее повышение их износостойкости, осуществляется посредством формирования мартенситной структуры при самозакалке, твердорастворного, зернограничного механизмов и частицами вторых фаз.

3. Закономерности и зависимости влияния химического состава электродугowych покрытий систем Fe-C-Si-Mn-Cr-V-Mo, Fe-C-Si-Mn-Cr-W-V, Fe-C-Si-Mn-Cr-Mo-V, Fe-C-Si-Mn-Ni-Mo-W-V и Fe-C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo-V на их твердость и абразивную износостойкость.

4. Результаты исследований структурно-фазового состояния, дислокационной субструктуры и морфологии поверхности разрушения сварных швов и наплавов из низкоуглеродистой стали, полученных с применением углеродфторсодержащих материалов, в результате которых установлено что:

- количество выявленных частиц второй (карбиды, сульфиды, оксиды и т.д.) размером 0,25 – 2,5 мкм, почти в 2 раза ниже, чем для обычной (без использования углеродфторсодержащих материалов) наплавки;

- скалярная и избыточная плотность дислокаций в обычной наплавке выше, что обеспечивает более высокое значение вкладов в упрочнение металла;

- излом содержит микропоры, размеры которых в 1,8 раза меньше по сравнению с металлом сварных швов, выполненных без использования углеродфторсодержащих материалов, в них значительно меньше неметаллических включений и они менее хрупкие;

- вклады в упрочнение металла, обусловлены торможением подвижных дислокаций дислокациями «леса» и внутренними полями напряжений, для металла швов, полученных с применением углеродфторсодержащих добавок ниже;

- количество (на единицу площади поверхности излома) несплошностей, микро- и макропор значительно меньше, чем в изломах металла обычной наплавки;

- сравнительный анализ относительного содержания зерен перлита и феррита, величины скалярной и избыточной плотности дислокаций, амплитуды кривизны кручения кристаллической решетки стальных наплавов, подтверждает положительное влияние углеродфторсодержащих материалов на комплекс физико-механических свойств металла.

5. Результаты практического апробирования разработанных физических основы промышленных технологий на примере сварки стальных резервуаров для нефтепродуктов в северном исполнении, наплавки деталей и изделий, металлургического и горно-шахтного оборудования, эксплуатируемых при высоких температурах и в условиях высокого абразивного износа, с применением углеродфторсодержащих материалов.

Методология и методы исследования. Экспериментальные лабораторные исследования проведены в ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет» на оборудовании кафедр естественнонаучных дисциплин имени профессора В.М. Финкеля, материаловедения, литейного и сварочного производства, научно-производственного центра «Сварочные

процессы и технологии», в центре коллективного пользования «Материаловедение» СибГИУ, Томского материаловедческого центра коллективного пользования при национальном исследовательском Томском государственном университете.

Промышленные исследования проведены на АО «Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций» (НЗРМК), АО «ЕВРАЗ ЗСМК», ООО «Элсиб», ООО «Вест 2002». Исследование образцов проводилось по стандартным методикам на сертифицированном оборудовании в аккредитованных лабораториях: Центральной заводской лаборатории НЗРМК, испытательного центра комбината АО «ЕВРАЗ ЗСМК». Исследования проводились с использованием методов световой (микроскоп Olympus GX 51), электронной сканирующей микроскопии (СЭМ) (микроскоп SEM 515 Philips), просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп FET Technai 2062 TWIN), рентгеноструктурного анализа (дифрактометр Shumadzu XRD-7000s).

Определение химических составов металла сварного шва, а также флюсов и шлаков проводилось на рентгенофлуоресцентном спектрометре SHIMADZU XRF-1800. В ряде образцов определение химического состава металла сварных швов на содержание углерода, серы и фосфора проводилось химическими методами по ГОСТ 12344-2003, ГОСТ 12345-2001 и ГОСТ 12347-77, соответственно, фракционный газовый анализ с использованием прибора Leco.

Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне соответствует п. 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления» и п.6 «Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения

материалов с определенными свойствами» паспорта специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Достоверность и обоснованность полученных результатов, выводов и рекомендаций подтверждается представительным объемом экспериментальных данных, высокой степенью воспроизводимости результатов экспериментов, использованием современных экспериментальных и теоретических методов современной физики конденсированного состояния и физического материаловедения, статистических методов обработки экспериментальных данных, а также эффективностью предложенных технических решений, подтвержденной результатами лабораторных и промышленных испытаний.

Автору принадлежит: формулировка цели, постановка задач исследования, анализ и систематизация литературных данных, планирование и проведение экспериментов по исследованию влияния углеродфторсодержащих материалов на структуру и свойства металла сварных швов, наплавленных слоев и покрытий, полученных электродуговым способом, обработка и анализ результатов экспериментальных исследований, установление зависимостей и закономерностей, научное обоснование физической природы и механизмов формирования свойств металла, проведение экспериментов по практическому апробированию разработанных физических основ промышленных технологий, написание публикаций и патентов по теме диссертации, формулирование выводов, заключения и положений, выносимых на защиту.

Апробация работы. Основные результаты и положения диссертационной работы доложены и обсуждены на научно-технических конференциях: Всероссийской научно-практической конференции «Металлургия: технологии, управление, инновации, качество», Новокузнецк, 2013-2021; XVI Международной научно-практической конференции «Технология упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теория и практика», Санкт-Петербург, 2014; Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы в машиностроении», Новосибирск, 2015; II Международной научно-практической

конференции «Научно-технический прогресс в черной металлургии», Череповец, 2015; XVI Международной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали», Челябинск, 2015; Международной конференции «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций», Томск, 2016, 2018; XIV Международного конгресса сталеплавыльщиков, Электросталь, 2016; XII Международной конференции «HEMs-2016» «Высокоэнергетические материалы: демилитаризация, антитерроризм и гражданское примирение», Томск, 2016; Международной научно-практической конференция «Инновации в топливно-энергетическом комплексе и машиностроении», Кемерово, 2017; XV Международном конгрессе сталеплавыльщиков, Тула, 2018; Научно-практической конференции «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: ФЕРРОСПЛАВЫ», Екатеринбург, 2018; Международной научно-технической конференции, посвященной 130-летию изобретения Н.Г. Славяновым электродуговой сварки плавящимся электродом «Сварка и контроль -2018», Пермь, 2018; «Сварка в России: Современное состояние и перспективы», Томск, 2019; LXIII Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (АПП), Тольятти, 2021; Международного симпозиума «Перспективные материалы и технологии», Минск, Республика Беларусь, 2021; Международная конференция «Сотрудничество и интеграция промышленности, образования, исследований и внедрения», Далянь, КНР, 2021; 11th International online symposium on materials in external fields (ISMEF 2022), Novokuznetsk, 2022.

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 171 печатных работах, в том числе в 48 статьях в журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации материалов диссертаций, 32 статьях, индексируемых в изданиях Scopus и Web of Science, а также 2 монографиях. Новизна предложенных технических решений защищена 20 патентами Российской Федерации.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и приложений, изложена на 314 страницах, включая 143 рисунка, 52 таблицы и списка литературы из 306 наименований.

ГЛАВА 1 МЕХАНИЗМЫ И ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛА СВАРНЫХ ШВОВ И НАПЛАВЛЕННЫХ СЛОЕВ, ВЫПОЛНЕННЫХ ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ СПОСОБОМ

1.1 Механизмы и физическая природа влияния флюсов на свойства металла сварных швов и электродуговых наплавов

Создание процессов электродуговой сварки связано с работами ученых В.В. Петрова, открытие которого показало возможность расплавления металлов посредством тепла электродугового разряда, Н.Н. Бенардоса, предложившего электродуговой способ сварки с помощью неплавящегося (угольного) электрода, Н.Г. Славянова, заменившего угольный электрод на металлический [1, 2]. Фактически сразу после появления первых способов электродуговой сварки возник вопрос качества и свойств металла сварного шва и надежности соединения в целом. Открытая поверхность расплавленного металла, высокие температуры, действие электрической дуги, все эти факторы приводили к окислению и газонасыщению металла. Для предотвращения этих негативных явлений появляются первые прообразы современных сварочных флюсов – толченное стекло и раскислители (кремний и марганец), которые вводят в зону сварки [3].

Дальнейшее развитие флюсов происходит в направлении расширения факторов влияния на свойства металла сварных швов. В частности Д.А. Дульчевский использует порошкообразные сажу, древесный уголь, опилки, крахмал, которые, сгорая, обеспечивают изоляцию расплавленного металла от кислорода воздуха и создание восстановительной атмосферы [1, 4]. Г.Э. Кеннеди предлагает способ сварки, обеспечивающий легирование металла шва элементами, переходящими из специальных флюсов, Б.С. Робинов, С.И. Пайн и У.И. Квиллен, используют для дуговой сварки проволокой засыпку керамического флюса [2]. В развитие этого направления появляются кера-

мические флюсы, разработанные К.К. Хреновым и Д.М. Кушнareвым, содержащие в своем составе ферросплавы и обеспечивающие дополнительное легирование металла шва марганцем и кремнием [5]. В 1939 – 1940 гг. коллективом ученых под руководством Е.О. Патона разработан способ автоматической сварки под флюсом [6].

В разработке и применении флюсов сформировался ряд направлений, целями которых является обеспечение:

- газозащитного эффекта – предотвращение контакта металла с кислородом воздуха, как следствие снижение окисления металла, угара легирующих и его газонасыщения;
- рафинирующего эффекта – удаление и снижение в металле шва газовых и неметаллических включений, а так же водорода;
- легирования (прямое легирование) металла шва элементами, входящими в состав флюсов в свободном или связанном виде.

Разработка более совершенных составов флюсов (различных шлаковых систем и добавок), способов и средств защиты расплавленного металла от окислительного воздействия окружающей среды, рафинирования и легирования металла шва является предметом активных исследований коллективов российских [7 – 10] и зарубежных ученых [11 – 15].

В соответствии с существующей классификацией [16] флюсы, в зависимости от их окислительной способности на основе показателя относительной химической активности A_{ϕ} , подразделяют на группы по назначению.

Высокоактивные флюсы, имеющие $A_{\phi} \geq 0,6$, рекомендуются для сварки низкоуглеродистых сталей. В основном они представлены высоко- или среднемарганцевыми силикатными флюсами. Флюсы, относящиеся к шлаковой системе $MnO - SiO_2$, наиболее распространены в отечественной промышленности. Другие оксиды и фтористый кальций снижают температуру плавления флюсов по сравнению с соответствующей температурой по диаграмме состояния системы $MnO - SiO_2$. В частности, флюс ОСЦ-45 имеет низкую температуру плавления и вязкость при температурах расплавленной стали. Наряду

с высокой концентрацией SiO_2 он имеет повышенное содержание CaF_2 . В связи с этим в зоне электрической дуги при сварке под этим флюсом, наблюдается значительная концентрация газа SiF_4 , предотвращающего растворение в сварочной ванне водорода. Температура плавления такого флюса в результате наличия примесей других оксидов и CaF_2 ниже 1400°C .

Высокоактивные плавные флюсы имеют следующие отличительные признаки: высокое содержание кремнезема; представляют собой кислые силикаты; имеют высокую химическую активность по отношению к свариваемому (наплавляемому) металлу в результате интенсивного протекания процессов восстановления Mn и Si . В связи с этим в наплавленном под ними металле содержится большое количество кислорода (в пределах $0,08 - 0,15\%$) в виде неметаллических оксидных включений на основе кварцевого стекла. Ударная вязкость металла швов, выполненных с применением таких высокоактивных флюсов, даже при испытаниях образцов Менаже при температуре 20°C , обычно не превышает 100 Дж/см^2 . Это ограничивает применение таких флюсов для сварки конструкций, эксплуатируемых при низких температурах, например в условиях Севера.

Достоинствами этих флюсов являются высокие сварочно-технологические свойства, отсутствие склонности к гидратации. Высокая концентрация кислорода в зоне плавления при сварке под высокоактивными флюсами предотвращает растворение водорода в сварочной ванне, что препятствует возникновению пор даже при сварке по ржавчине.

Высокий научно-практический интерес представляет сварка ответственных металлоконструкций, эксплуатируемых при экстремально низких температурах [17 – 19]. При этом изучению вопросов формирования структуры и свойств сварных соединений, особенно ударной вязкости при отрицательных температурах, отводится пристальное внимание [20 – 23].

Существенную роль играет характер изменения вязкости шлаков в зависимости от температуры. Шлак подразделяют на «длинные» (как правило это кислые шлаки) – плавление флюса-шлака происходит в широком

диапазоне температур и «короткие» – плавление в узком температурном диапазоне (обычно системы основных шлаков) [24].

Важными физическими свойствами флюсов являются плотность и газопроницаемость. С повышением температуры плотность шлаковых расплавов убывает, а с увеличением давления – возрастает [25].

В результате экспериментальных исследований В.В. Подгаецкого [26] установлено, что газопроницаемость флюса оказывает влияние не только на содержание газов в металле шва, но и на его форму и формирование.

По данным авторов [16], способность флюсов изолировать металла шва от окислительного влияния газовой атмосферы зависит от строения частиц, гранулометрического состава и толщины слоя флюса.

Высокий газозащитный эффект обеспечивают флюсы с плотным строением частиц мелкой грануляции (стекловидный флюс), смесь с определенным соотношением частиц различного гранулометрического состава, приводящая к их плотной укладке.

По данным В.Г. Кузьменко [27], для эффективной защиты сварочной ванны от воздуха необходимо применять дополнительную газовую защиту посредством введения во флюс газообразующих компонентов, например фторидов, карбонатов и аналогичных материалов.

Электропроводимость флюса в жидком состоянии является одной из важных физических характеристик. При дуговой сварке под флюсом повышенная электропроводимость жидкого шлака может стать отрицательным явлением, поскольку значительное шунтирование тока через жидкий шлак может привести к нарушению формирования шва (валика) [28 – 30].

Практический интерес представляет влияние состава сварочных флюсов на стабильность горения электрической дуги. При сварке под флюсом стабильность горения дуги повышается при включении в его состав компонентов с низким потенциалом выхода электронов, облегчающих ионизацию в столбе дуги. При наличии в составе флюса соединений

щелочных и щелочноземельных металлов, в частности К и Na длина дуги увеличивается, а ее устойчивость повышается.

Химические свойства флюса и формирующегося из него шлака зависят от степени основности (В) или обратной ей величины степени кислотности. В общем случае, степень основности определяется как отношение концентраций основных и кислых оксидов:

$$B = \frac{\sum \%M_{\text{осн.}}}{\sum \%M_{\text{кисл.}}} \quad (1.1)$$

По мнению ряда ученых, физический смысл основности флюса – шлака заключается в оценке активности иона кислорода. Считается, что с повышением основности флюса повышается активность иона O^{2-} , соответственно концентрация последнего во флюсе увеличивается [16].

Флюсы относят к кислыми при $B < 1$, основным – при $B > 1$ и нейтральными – при $B=1$ [16].

К группе основных оксидов относят – FeO, MnO, NiO, CaO, BaO, MgO, Na₂O, CuO, K₂O и др., к кислотных – SiO₂, TiO₂, P₂O₅, B₂O₃ и др. [16]. Оксиды, ведущие себя с сильными кислотами как основные оксиды, а с сильными основаниями как кислотные оксиды, относят к группе амфотерных. Характерными их представителями являются Al₂O₃, Fe₂O₃, Cr₂O₃, V₂O₃ и др. В случае нахождения в составе флюса значительного количества кислотных оксидов Al₂O₃ и Fe₂O₃ ведут себя как основные оксиды; если во флюсе большую часть составляют основные оксиды – то как кислые. Фториды и хлориды обычно относят к нейтральными соединениями [16].

По мнению В.А. Григоряна, Л.Н. Белянчикова, А.Я. Стомахина в общем случае, степень основности шлаков находится как отношение CaO и SiO₂ [31]:

$$B = \frac{CaO}{SiO_2} \quad (1.2)$$

Широкое распространение получила формула, принятая Международным институтом сварки (МИС):

$$B = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{BaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} + \text{CaF}_2 + 0,5(\text{MnO} + \text{FeO})}{\text{SiO}_2 + 0,5(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2)} \quad (1.3)$$

где CaO, MgO, Al₂O₃, Li₂O и т. д. – содержание компонентов шлака, %.

Так же имеется более точное выражение этой формулы:

$$B = \frac{0,018\text{CaO} + 0,015\text{MgO} + 0,006\text{CaF}_2 + 0,014(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) + 0,007(\text{MnO} + \text{FeO})}{0,017\text{SiO}_2 + 0,005(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2)} \quad (1.4)$$

В отношении рафинирующих свойств шлака, проявляющихся в способности к газовой защите, удалению неметаллических включений, серы и фосфора из металла сварного шва, необходимо рассмотреть влияние газов и наиболее вредных примесей.

Основным окислителем в шлаковых системах является кислород – элемент с ярко выраженными металлоидными свойствами. В соответствии с известной диаграммой состояния Fe – O, в жидком железе при температуре его плавления растворимость кислорода составляет около 147 см³/100 г [16]. Растворимость в расплаве железа кислорода при повышении температуры увеличивается и подчиняется фактически линейной зависимости. Растворенный в железе кислород оказывает большое влияние на физические свойства расплава. Являясь поверхностно активным компонентом он снижает поверхностное натяжение расплава металла. Экспериментально определяемое значение поверхностного натяжения чистого железа различно: 1200 эрг/см² по данным [32], 1800 эрг/см² по данным [33]. Насыщение поверхностного слоя кислородом достигается при объемной концентрации последнего, составляющей порядка 0,08 %. При увеличении концентрации растворенного кислорода уменьшается плотность расплава и увеличивается вязкость.

Углерод и кислород, растворенные в расплавленном железе, взаимодействуют между собой по реакциям:



Первые лабораторные исследования равновесия данных реакции были выполнены Вэчером и Гамильтоном в 1931 г. [34]. В работе [35] показано, что во многих предыдущих исследованиях допускались значительные ошибки в определении концентрации кислорода.

В работе [35] константу равновесия (1.5) определили расчетным путем, по данным о равновесии реакции (1.6) и реакции



В таких условиях раскисление углеродом происходит без образования оксидных неметаллических включений, а образующиеся CO и CO₂ легко удаляются из зоны сварки.

Условия равновесия реакции (1.6) изучали при отсутствии углерода, а условия равновесия реакции (1.7) – при весьма низкой концентрации кислорода. Было установлено:

$$\lg K_{I-23} = \frac{\lg P_{CO}}{a_{[C]}a_{[O]}} = \frac{1168}{T} + 2,07 \quad (1.8)$$

$$\Delta G_{I-23}^0 = -5350 - 9,50T \quad (1.9)$$

Продолжительное время относительно знака и величины теплового эффекта реакции (1.5) велись оживленные дискуссии [36]. Для реакции (1.6), согласно [37]:

$$\lg K_{I-24} = \frac{\lg P_{CO_2}}{a_{[C]}a_{[O]}} = \frac{8440}{T} - 4,58 \quad (1.10)$$

Вероятно раскисляющая способность элемента, вводимого в расплав стали, определяется содержанием остаточного кислорода, растворенного в жидкой стали, находящегося в равновесии с оставшимся в ней элементом и с образовавшимися продуктами раскисления. При этом, раскисляющая способность элемента зависит от его физико-химических свойств, активности его оксида в продуктах раскисления и температуры расплава.

В общем виде реакцию раскисления можно представить уравнением [37]



где Me – раскисляющий элемент; m и n – стехиометрические коэффициенты.

Условия равновесия реакции (1.11) можно записать

$$K_{\text{Me-O}} = \frac{a_{\text{Me}_m\text{O}_n}}{[\% \text{Me}]^m \gamma_{\text{Me}}^m [\% \text{O}]^n \gamma_{\text{O}}^n} \quad (1.12)$$

$$[\% \text{O}] = \sqrt[n]{\frac{a_{\text{Me}_m\text{O}_n}}{[\% \text{Me}]^m K_{\text{Me-O}} \gamma_{\text{Me}}^m \gamma_{\text{O}}^n}} \quad (1.13)$$

где $K_{\text{Me-O}}$ – константа равновесия реакции раскисления; γ_{Me} , γ_{O} – коэффициенты активности элемента раскислителя и кислорода; $a_{\text{Me}_m\text{O}_n}$ – активность оксида.

Элементы, являющиеся раскислителями образуют с растворенным в жидком железе кислородом ряд комплексов. Продукты раскисления формируют железо-кислородные комплексы. Их состав зависит от остаточной концентрации элемента-раскислителя.

По данным А.М. Самарина [38], в зависимости от концентрации кислорода в расплаве стали один и тот же раскислитель может образовывать различные продукты раскисления.

Рассмотрим особенности наиболее распространенных раскислителей. *Марганец* является относительно слабым раскислителем, процесс раскисления происходит по реакции $[\text{O}] + [\text{Mn}] = (\text{MnO})$. Продуктом раскисления служит MnO, образующийся в жидком состоянии, формируя с FeO сплав. По данным В.И. Явойского [37] в случае образования жидкого сплава MnO - FeO уравнения равновесия можно записать так:

$$\lg K_{\text{Mn-O}} = \lg \frac{(\% \text{MnO})}{[\% \text{O}][\% \text{Mn}]} = \frac{10467}{T} - 4,592 \quad (1.14)$$

$$\lg K_O = \lg \frac{(\%O)}{(\%FeO)} = -\frac{6320}{T} + 0,734 \quad (1.15)$$

Раскислительную способность марганца можно описать уравнением

$$[\%O] = \frac{100 \cdot K_O}{1 + K_O \cdot K_{Mn-O}[\%Mn]} \quad (1.16)$$

В зависимости от содержания в жидком железе марганца продуктами окисления последнего являются растворы типа $A \text{ MnO} \cdot (1 - A) \text{ FeO}$ в жидком или твердом состоянии [38].

Температура плавления сплава FeO-MnO повышается по мере увеличения содержания в нем MnO [39]. При температуре 1565 °C и содержании марганца выше 1,8 % образуется чистый MnO [39, 40].

В соответствии с диаграммой состояния FeO - MnO растворы FeO - MnO могут быть в твердой фазе.

Уравнение равновесия для твердой фазы FeO - MnO:

$$\lg K'_{Mn-O} = \lg \frac{(\%MnO)'}{[\%Mn][\%O]} = \frac{25270}{T} - 12,55 \quad (1.17)$$

$$\lg K'_O = \lg \frac{[\%O]}{(\%FeO)'} = -\frac{14000}{T} + 5,67 \quad (1.18)$$

Раскислительная способность марганца:

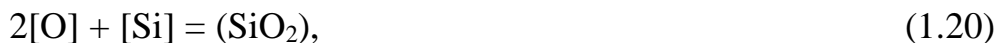
$$[\%O] = \frac{100 \cdot K'_O}{1 + K'_O \cdot K'_{Mn-O}[\%Mn]} \quad (1.19)$$

Приведенный выше анализ соответствует случаю, когда в раскисляемом металле, кроме марганца и кислорода, нет других примесей.

Существенную роль в формировании свойств металла сварных швов и наплавленных слоев играют химический, фазовый состав, форма, размеры и свойства образующихся продуктов раскисления. По данным Н.В. Белла [41], форма неметаллических включений с ростом концентрации оксида марганца изменяется от сферической до дендритной. В работе А.Н. Червякова [42] установлено, что введение в металл от 0,6 до 1,0 % Mn включения содержат

26 – 29 % MnO и 61 – 74 % FeO. Почти чистый оксид марганца (II) формируется только при вводе в металл от 8 до 10 % Mn.

Кремний является сильным раскислителем, процесс раскисления происходит по реакциям



Продуктами окисления кремния, в зависимости от его концентрации в железе, являются силикаты железа или кремнезем [38].

В соответствии с диаграммой состояния системы FeO - SiO₂, в зависимости от концентрации кремния в металле и его температуры продукты раскисления могут находиться в жидком или твердом состоянии. В таких условиях образуются жидкие, ненасыщенные кремнеземом продукты раскисления, смесь жидкой и твердой (SiO₂) фаз или чистый кремнезем.

По данным А.Д. Крамарова и С.Я. Резниковой [43], уравнения равновесия для реакции окисления кремния имеют вид:

$$\lg K_{\text{Si-O}} = \lg \frac{1}{[\% \text{Si}] \cdot [\% \text{O}]^2} = \frac{31300}{T} - 12,125 \quad (1.22)$$

$$\lg K_{\text{O}_k} = \lg \frac{[\% \text{O}]}{(\% \text{FeO})} = - \frac{6400}{T} + 0,756 \quad (1.23)$$

В качестве раскислителя кремний используют совместно с другими элементами, например, марганцем. Образующиеся в таком случае продукты раскисления более легкоплавки и склонны к коагуляции. В целях более полного удаления включений эффективнее получать легкоплавкие силикаты с содержанием MnO = 50 – 70 %.

Алюминий является очень сильным раскислителем. Процесс раскисления алюминием происходит по реакциям



Равновесие реакции описывается уравнением

$$\lg K_{Al-O} = \lg \frac{(a_{Al_2O_3})}{[\%O]^3 [\%Al]^2} = \frac{57000}{T} - 20,48 \quad (1.25)$$

При контакте металла с продуктами раскисления, насыщенными глиноземом, и с чистым глиноземом уравнение равновесия имеет вид

$$\lg K_{Al-O} = \lg \frac{1}{[\%O]^3 [\%Al]^2} = \frac{57000}{T} - 20,48 \quad (1.26)$$

В случае раскисления стали алюминием в металле образуются Al_2O_3 – корунд, продукты взаимодействия $FeO-Al_2O_3$ – герцинит (железная шпинель) и другие [42, 44]. При низких содержаниях алюминия включения представляют собой смесь $FeO + FeO \cdot Al_2O_3$, при более высоких – смесь $FeO \cdot Al_2O_3 + Al_2O_3$ или только Al_2O_3 .

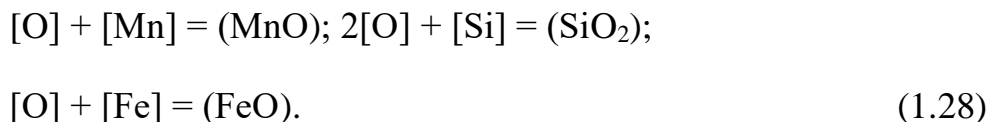
Продукты раскисления алюминием дисперсны, тугоплавки, располагаются группами. В случае ввода, в предварительно раскисленную марганцем и кремнием сталь, алюминия, продуктом его окисления как правило является корунд.

В соответствии с диаграммой состояния $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ возможно образование кристаллических силикатов $MnO \cdot Al_2O_3$ (галаксит), $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (муллит) и тройных соединений $3MnO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ и $2MnO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$. Однако практические исследования выделенных из стали неметаллических включений не подтвердили наличия таких соединений [42, 44]. В реальных условиях силикаты образуются в виде стекол, в состав которых может входить глинозем.

Характерно, что раскисление стали несколькими элементами одновременно способствует повышению раскислительной способности каждого элемента. В связи с образованием растворов оксидов активность данного оксида – продукта раскисления в этом случае уменьшается и в соответствии с соотношением (1.27), при постоянном значении $[Me]$, концентрация кислорода должна понижаться [44].

$$\frac{[Me]^m \cdot [O]^n}{a_{Me_m O_n}} = const \quad (1.27)$$

При совместном раскислении металла марганцем и кремнием протекают следующие реакции:



Условия равновесия данных реакций при контакте металла с насыщенной кремнеземом FeO-MnO-SiO₂ фазой С.Л. Левин [45] описывает уравнениями

$$\lg K_{Si-O} = \lg \frac{1}{[\%Si][\%O]^2} = \frac{31300}{T} - 12,152 \quad (1.29)$$

$$\lg K_{O_k} = \lg \frac{[\%O]}{(\%FeO)} = -\frac{6400}{T} + 0,756 \quad (1.30)$$

$$\lg K_{Mn-O_k} = \lg \frac{(\%MnO)}{[\%Mn][\%O]} = \frac{11950}{T} - 2,62 \quad (1.31)$$

Решающую роль в формировании свойств металла сварного шва играют процессы удаления продуктов раскисления и их ассимиляции шлаком. Продукты раскисления в стали образуют неметаллические включения, которые в общем случае находятся в форме жидкой эмульсии или твердой суспензии.

По данным К.Г. Трубина [46] при затвердевании стали те из неметаллических включений, которые, будучи в твердом или жидком состоянии, нерастворимы в жидкой стали, частично механически задерживаются между ветвями дендритов. Включения, присутствующие в состоянии твердой суспензии, иногда находятся внутри дендритов, если они играли роль центров кристаллизации.

Оксидные включения, образующиеся в процессе раскисления первоначально, могут быть неравновесны с металлом и содержать значительные количества оксидов (FeO, MnO), снижающих межфазное

натяжение. По данным ряда исследователей укрупнение жидкоподвижных частиц в жидкой среде протекает значительно быстрее, чем укрупнение твердых частиц (при прочих равных условиях). Процессы укрупнения протекают тем быстрее, чем больше величина межфазной удельной энергии [47]. Процессы укрупнения неметаллических включений ускоряются с ростом температурой жидкой стали. Это связано с изменением динамической вязкости жидкого металла и физических свойств самих включений.

По данным В.Б. Соколова и П.В. Умрихина [48] при раскислении стали марганцем и кремнием образуются легкоплавкие включения, характерно, что их размеры увеличиваются с ростом величины отношения марганца к кремнию, содержащихся в сплаве. При вводе в металл большого количества кремния формируются мелкие и тугоплавкие включения. С увеличением ввода в металл марганца жидкотекучесть включений возрастает [48].

На процессы укрупнения включений решающее влияние оказывают не физическое состояние образующихся продуктов раскисления (температура плавления, вязкость включений), а свойства граничных поверхностей (в частности, величина межфазной поверхностной энергии на границе соприкосновения продуктов раскисления с жидкой сталью) и интенсивность циркуляции металла, способствующая столкновению включений [49].

Скорость всплывания мелких включений, не создающих за собой при движении завихрений в расплаве металла, описывается уравнением Стокса

$$W = K \cdot \frac{2}{9} g \frac{\rho_M - \rho_B}{\eta} r^2 \quad (1.32)$$

где K – коэффициент формы, обычно при расчетах принимаемый равным единице; g – ускорение силы тяжести; ρ_M , ρ_B – плотность металла и включений; η – коэффициент динамической вязкости металла; r – радиус включения; W – скорость всплывания. Формула [43] дает наиболее точные результаты при расчетах частиц шаровой формы диаметром не более 100 мк.

Скорость всплывания крупных включений определяется по уравнению

$$W = \sqrt{\frac{8}{3} g \frac{\rho_M - \rho_B}{\rho_M \zeta} \cdot r} \quad (1.33)$$

где ζ – коэффициент сопротивления.

В общем случае низкое содержание кислорода в стали определяет ее высокую чистоту по неметаллическим включениям. В связи с этим снижение содержания кислорода в металле сварных швов и наплавленных слоев является одним из эффективных способов повышения комплекса механических свойств металла, непосредственно зависящих от содержания неметаллических включений в нем.

На основе рассмотренных выше термодинамических предпосылок выделяют следующие типы неметаллических включений, встречающихся в сварных швах и наплавленных слоях при электродуговой сварке и наплавке стали. В металле шва может содержаться до 0,1 % кислорода, находящегося в виде неметаллических оксидных или смешанных включений. Химический и минералогический составы этих включений зависят от химического состава металла шва. При низком содержании кремния и марганца в металле шва и отсутствии других легирующих элементов оксидные включения содержат в основном FeO, остальное – SiO₂ и MnO [50].

Увеличение содержания кремния и марганца в металле сварного шва приводит к росту концентрации оксидов этих элементов в составе неметаллических включений, соответственно уменьшается содержание в них оксидов железа. Общее количество оксидных включений в шве при этом также уменьшается. С увеличением соотношения Si/Mn в металле шва содержание SiO₂ во включениях, растет, а MnO уменьшается.

Введение в металл шва алюминия снижает общее количество оксидных включений и приводит к формированию в их составе герцинита FeO-Al₂O₃. Дальнейший рост содержания алюминия приводит к образованию включений глинозема. При наличии хрома в металле сварного шва образуются включения хромита FeO-Cr₂O₃; продуктом раскисления сварочной ванны

ванадием является оксид ванадия V_2O_5 . Низкая концентрация титана в металле шва ведет к образованию включений титаната железа $FeO-Ti_2O_3$, при высоком его содержании образуется оксид титана Ti_2O_3 [51]. В сварочных швах, выполненных с применением высококремнистых марганцевых флюсов, неметаллические включения представлены преимущественно высококремнистыми и железо-марганцевыми силикатами. Это округлые, прозрачные и достаточно крупные, диаметром от 0,002 до 0,02 мм, оксидные включения. Кроме того, в таких швах присутствуют межкристаллитные силикатные пленки. В случаях применения высококремнистых безмарганцевых флюсов во включениях преобладают округлые бесцветные выделения стекловидного кремнезема, наблюдаются и межкристаллитные силикатные пленки. В металле сварочных швов, выполненных с применением низкокремнистых и бескремнистых флюсов, основную массу неметаллических включений составляют алюмосиликаты и шпинели. Оксидные включения зачастую имеют неоднородный минералогический состав, могут образовывать сложные кислородсодержащие включения, например, оксисульфиды [51].

Оксидные включения и силикатные пленки оказывают отрицательное влияние на свойства металла сварных швов и наплавленных слоев. Они снижают ударную вязкость и хладостойкость сварных швов углеродистых и низколегированных сталей. В сварных швах аустенитных сталей силикатные пленки снижают пластичность металла при испытаниях на растяжение и изгиб, не снижая при этом величину ударной вязкости [51].

Неоднозначное влияние на свойства металла сварных швов оказывает марганец. Переходя в металл из сварочной ванны и шлака, в зависимости от ряда факторов, он может концентрироваться в неметаллических включениях и входить в твердый раствор легируя металл. Авторами работы [52] предложено оценивать влияние марганца на структуру и свойства металла шва с помощью показателя $MnO/[Mn_{т.р.}]$, учитывающего содержание марганца как в неметаллических включениях MnO , так и в твердом растворе

[Mn_{т.р.}]. В результате проведенных исследований ими установлено, что при низком соотношении MnO/[Mn_{т.р.}] от 30 до 60 легирование твердого раствора марганцем способствует упрочнению металла шва, а при высоком соотношении от 90 до 150 марганец преимущественно входит состав неметаллических включений, а твердый раствор недостаточно легирован марганцем, это приводит к снижению истинного сопротивления разрыву стали [52].

Морфология, состав и распределение неметаллических включений оказывают значительное влияние на физические и физико-механические свойства сварных соединений углеродистых и низколегированных сталей. Охлаждение стали как в жидком, так и в твердом состоянии сопровождается уменьшением растворимости кислорода и выделением его либо в газовую фазу, либо в составе неметаллических включений [53].

Неметаллические включения оказывают влияние на условия формирования структурных составляющих металла сварных швов и соответственно эксплуатационные свойства сварных соединений. Доказано, что это влияние может определяться как общим количеством неметаллических включений в металле, так и особенностями их химического состава [53].

В результате экспериментальных исследований [54] установлено, что увеличение среднего размера включений в металле сварных швов и увеличение относительной их площади ведет к снижению его ударной вязкости. Снижение доли удлиненных неметаллических включений в металле шва и повышение доли округлых включений, при уменьшении среднего размера включений сопровождается ростом ударной вязкости.

При сварке с применением керамических окислительных флюсов процессы окисления на стадии капли протекают более интенсивно, чем при сварке под плавящимися флюсами. В таких условиях происходит сначала глубокое окисление расплавленного электродного металла на стадии капли, а далее активное раскисление металла сварочной ванны, вызванное наличием

металлических раскислителей в этих флюсах. Реализация такого механизма окисления-раскисления в реальных условиях дает возможность получать металл швов с высоким уровнем ударной вязкости при достаточно низком содержании водорода и кислорода [55].

Одним из недостатков, применяемых в настоящее время для сварки низколегированных сталей, флюсов является повышенное содержание общего кислорода и количества неметаллических включений в металле швов. При автоматической сварке под флюсом снижение содержания неметаллических включений в металле сварных швов достигается применением слабоокислительных флюсов. Однако они имеют неудовлетворительные сварочно-технологические свойства и редко применяются при сварке низколегированных сталей [55].

Применение в качестве раскислителей марганца и кремния приводит к образованию различных оксидных включений. В связи со скоротечностью процессов сварки неметаллические включения не всегда успевают всплыть и ассимилироваться шлаком. В связи с этим концентрация свободного и связанного кислорода в металле шва достаточно высока, что приводит к снижению значений ударной вязкости металла шва, особенно при отрицательных температурах [55].

В итоге можно сделать вывод, что в реальных условиях электродуговой сварки и наплавки все рассмотренные выше раскислители (кроме углерода) при взаимодействии с кислородом образуют неметаллические оксидные включения, приводящие к загрязнению металла сварного шва неметаллическими включениями.

Рафинирующий и газозащитные эффекты сварочных флюсов направлены, в том числе, на снижение содержания водорода в металле сварного шва. При взаимодействии водорода с расплавленным металлом шва происходит диссоциация молекул водорода на атомы и ионизация последних, причем в одних случаях (при одних условиях) наблюдаются положительные ионы водорода (протоны), в других случаях – отрицательные ионы

водорода. Система Fe-H одна из наиболее полно и всесторонне изученных бинарных водородсодержащих систем. Результаты многочисленных исследований российских и зарубежных ученых подтверждают способность железа вступать во взаимодействие с водородом всеми способами, начиная с поверхностной физической адсорбции [55].

Применительно к металлу сварных швов интерес к водороду в первую очередь вызван таким отрицательным явлением как водородное охрупчивание, проявляющимся в снижении пластических свойств стали: относительного удлинения и сужения площади поперечного сечения образца при растяжении. При достижении определенного содержания водорода у сталей наблюдается исчезновение предела текучести, а у высокопрочных сталей и снижение временного сопротивления разрыву [55].

При содержаниях водорода $1 - 2 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ его отрицательное влияние сказывается на снижении пластичности и истинного сопротивления металла разрыву, при дальнейшем его увеличении эти свойства пропорционально снижаются. При содержании водорода $5 - 10 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ пластичность металла минимальна и не изменяется с дальнейшим повышением содержания водорода. Не менее важным является тот факт, что с ростом концентрации водорода изменяется характер разрушения образца от вязкого к типично хрупкому – разрушение сколом. При этом водородное охрупчивание проявляется в температурном интервале от -100°C до $+100^\circ\text{C}$ и уменьшается с повышением скорости деформации. Водородная хрупкость является следствием присутствия в металле диффузионно свободного водорода, а не остаточных явлений, вызванных наводороживанием. Остаточные явления наблюдаются только после наводороживания легированных углеродистых сталей в условиях высоких температур и давлений, что связано с гидрированием цементита карбидной фазы у границ зерен и в результате снижением межкристаллитной прочности. Водородное охрупчивание проявляется наиболее явно у стали с мартенситной и менее

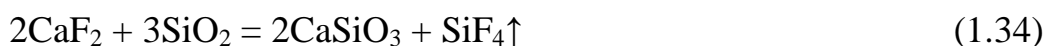
явно у стали с термодинамической устойчивой структурой, состоящей из зернистого и тонкопластинчатого перлита [55].

Г.Н. Касаткиным раскрыт механизм вредного влияния водорода. Равномерно растворенный в стали водород, по мере охлаждения металла при кристаллизации перемещается к порам, дефектам, сорбируется на поверхностях раздела металл-неметаллическое включение. Скапливаясь в микрополостях, он постепенно развивает в них высокое давление. Одновременно с этим локальная неоднородность по содержанию водорода при понижении температуры ниже критической точки превращения приводит к охрупчиванию стали в данном участке, падению прочностных и пластических свойств. Напряжения, возникающие за счет повышения давления водорода в микрополостях, суммируясь со структурными напряжениями в отдельных участках ослабленных границ, могут привести к разрыву этих границ и образованию межзеренных трещин. Давление водорода в микротрещине в момент ее образования падает. В дальнейшем, по мере накопления газообразного водорода в трещине и его молизации, давление снова возрастает, и трещина распространяется по границе зерна. Поверхность такой трещины получается гладкой и блестящей за счет отрыва зерен, разделявшихся очень тонкими прослойками сульфидов [55].

Предупреждение трещинообразования, вызванного водородом, при сварке низколегированных сталей является актуальной научной проблемой современного материаловедения и физики конденсированного состояния. Способы борьбы с этим явлением, в основном предусматривающие подогрев свариваемых кромок или применение специальных сварочных материалов аустенитного класса, во многих случаях труднореализуемы, а главное малоэффективны. В связи с этим перспективны разработка и применение специальных сварочных флюсов, обеспечивающих низкое содержание водорода в металле сварных швов посредством своей металлургической активности [56].

В настоящее время известно три основных направления снижения содержания водорода в металле низколегированных швов: связывание водорода в стойкие газообразные соединения, которые являются нерастворимыми в жидком металле; разбавление атмосферы дуги газами, которые не растворяются в металле сварочной ванны; связывание водорода в гидриды, стойкие при высоких температурах [56].

С целью реализации первого из указанных направлений в основном используют реакции образования четырехфтористого кремния как промежуточного звена при связывании водорода во фторид водорода, растворимость которого в жидкой стали значительно меньше, чем у атомарного водорода [55], одной из наиболее вероятных является реакция типа:



Летучий тетрафторид кремния в газовой фазе реагирует с водородом или с водяным паром в соответствии с реакциями [55]



Кроме того, возможны реакции прямого взаимодействия фторида кальция с водородом с водяным паром в газовой фазе [55]



Важную роль в формировании свойств металла сварного шва играет азот. В углеродистых сталях он снижает пластичность и ковкость металла. Специфическим является неблагоприятное влияние азота на склонность стали к старению [57].

В сварочных системах капля металла взаимодействует с расплавленным жидким шлаком с образованием оксидов SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 и др. При введении во флюс углерода, капля электродного металла на стадии формиро-

вания взаимодействует с углеродом жидкого шлака, при этом процесс раскисления проходит по реакциям с образованием газов CO_2 и CO , а не оксидов SiO_2 , Al_2O_3 и др., образующих неметаллические включения.

В случае образования CO и CO_2 газы легко экстрагируются из зоны реакции с поверхности раздела капли – шлаковый углеродсодержащий расплав с удалением кислорода в виде CO и CO_2 , причем образующиеся пузыри CO и CO_2 удаляют и содержащиеся в капле газы – водород и азот.

В таких условиях газозащитный эффект реализуется не только на стадии взаимодействия с каплей. При расплавлении флюса в районе раздела флюс-жидкий шлак происходит частичное горение углерода флюса за счет кислорода атмосферы с выделением CO и CO_2 , что является второй стадией защиты сварочной ванны от атмосферных газов. При этом соединения CO и CO_2 , за счет высокого давления выделения способны оттеснять атмосферные газы из зоны сварочной дуги.

В то же время применение углерода для раскисления приводит к науглероживанию металла, что в свою очередь может снизить механические свойства металла сварных швов.

В настоящее время при сварке под флюсом газовая защита осуществляется вследствие разложения карбонатов с выделением CO_2 . Поэтому в состав используемых в настоящее время сварочных флюсов обычно вводят CaCO_3 , MgCO_3 , FeCO_3 , MnCO_3 , Na_2CO_3 . При этом газовая защита осуществляется за счет CO_2 вследствие высокотемпературного разложения карбонатов. Однако, процесс разложения карбонатов обладает рядом недостатков: процесс проходит с большим поглощением тепла; при разложении MnCO_3 и FeCO_3 образуются оксиды FeO и MnO , участвующие в повышении окисленности шлаковых систем и соответственно увеличивающие концентрацию кислорода в сварном шве со всеми отрицательными последствиями (повышение уровня загрязненности сварного шва оксидными полиметаллическими включениями и снижение комплекса механических свойств); при разложении CaCO_3 и MgCO_3 образуются основные оксиды CaO и MgO , участвующие в повыше-

нии основности шлака, что приводит к изменению исходной основности флюса, при этом необходимо дополнительно вводить кислые оксиды, которые повышают уровень загрязнения оксидными неметаллическими включениями сварного шва. Без учета затрат разложения карбонатов наиболее оптимальным является использование MgCO_3 и CaCO_3 как компонентов позволяющих получать наибольшее количество CO_2 при разложении 1 кг материала, затем следуют MnCO_3 и FeCO_3 . Причем при использовании Na_2CO_3 образуется Na_2O , обеспечивающий стабилизацию горения сварочной дуги.

Образование защитных газов CO и CO_2 возможно и с использованием аморфного углерода по реакциям:



При этом исходя из количества образующихся газообразных соединений CO и CO_2 , влияющих на снижение насыщения расплавленного металла кислородом, азотом и водородом атмосферы, использование углерода является более предпочтительным по сравнению с карбонатами.

1.2 Влияние легирующих элементов на свойства металла наплаваемых слоев при использовании порошковых проволок

Широкое распространение для ремонтных и сварочных работ получили порошковые проволоки различного назначения.

Порошковые проволоки состоят из оболочки, формируемой из мягкой ленты (стальной, никелевой, кобальтовой и др.) и сердечника – порошка, находящегося внутри оболочки, состоящего из легирующих элементов, шлакообразующих веществ, специальных добавок оказывающих рафинирующее и газозащитное действие. Перспективным научным направлением является введение в состав шихты проволок техногенных отходов металлургического производства, например шлаков, а также рудных составляющих для снижение стоимости изделий.

Наплавочные порошковые проволоки, классифицируют по химическому составу наплавленного металла и назначению наплавки.

Существует ряд классификаций наплавленного металла. Классификация наплавленного металла по химическому составу, предложенная Международным институтом сварки (МИС), в которой определенному составу наплавленного металла соответствует несколько конкретных составов металла, приведена в табл. 1.1 Тип наплавленного металла выбирают на основе анализа условий службы рабочих поверхностей наплавляемой детали. Поэтому важнейшим свойством наплавленного металла является способность его сопротивляться определенным видам изнашивания. Наиболее широко распространенными наплавочными материалами являются сплавы на железоуглеродистой основе с содержанием углерода до 2,14 %, при этом вводимые легирующие элементы оказывают существенное влияние на структурное состояние сталей при нормальной температуре и на их свойства (прочность, твердость, пластичность, износостойкость и т. д.) [58].

Легирующие углеродистой стали хромом, даже в небольшом количестве (1 %), сдвигает диаграмму распада аустенита вправо. Это объясняется тем, что легирующие элементы повышают устойчивость аустенита и замедляют его распад. В таких сталях скорости охлаждения 4,4 – 44 °C/с, при которых образуются более твердые структуры мартенсита, бейнита, троостита (HRC 60 – 34), соизмеримы со скоростями охлаждения при наплавке (10 °C/с). Поэтому наплавка легированными сталями (Нп-30Х5, Нп-50ХФА и др. по ГОСТ 10543-82) обеспечивает высокую твердость (HRC 37 – 50) в наплавленном слое и повышает износостойкость деталей, испытывающих абразивное и контактное изнашивание [51].

Таблица 1.1 – Тип наплавленного металла в зависимости от его химического состава

Тип наплавляемого металла	Условное обозначение	Химический состав (%)	Твердость, HRC
1 Нелегированные или низколегированные стали (< 0,4 % C)	A	$\leq 0,4$ % C, 0,5 – 3 % Mn, 0 – 3 % Cr, 0 – 3 % Ni, 0 – 1 % Mo	40
2 Нелегированные или низколегированные стали (> 0,4 % C)	B	$\geq 0,4$ % C, 0,5 – 3 % Mn, 0 – 5 % Cr, 0 – 3 % Ni, 0 – 1 % Mo	60
3 Аустенитные высокомарганцевые стали	C	0,5 – 1,2 % C, 11 – 16 % Mn, 0 – 1 % Cr, 0 – 3 % Ni, 0 – 1 % Mo	50
4 Аустенитные хромоникелевые стали	D	$\leq 0,3$ % C, 1 – 8 % Mn, 13 – 30 % Cr, 5 – 25 % Ni, 0 – 1 % Ti, 0 – 1,5 % Nb	40
5 Хромистые стали	E	0,2 – 2 % C, 0,3 – 1,5 % Mn, 5 – 30 % Cr, 0 – 5 % Ni, 0 – 1,5 % W, 0 – 0,5 % V, 0 – 1 % Mo	45
6 Быстрорежущие стали	F	0,6 – 1,5 % C, $\leq 0,5$ % Mn, 4 – 6 % Cr, 1,5 – 18 % W, 0 – 3 % V, 0 – 10 % Mo, 0 – 15 % Co	62
7 Высокохромистые специальные чугуны	G	1,5 – 5 % C, 0 – 6 % Mn, 25 – 35 % Cr, 0 – 4 % Ni, 0 – 5 % W, 0 – 1 % V, 0 – 3 % Mo, 0 – 5 % Co, 0 – 1,5 % Ti, 0 – 1,5 % B	60
8 Хромовольфрамовые теплостойкие стали	H	0,2 – 0,5 % C, $\leq 0,1$ % Mn; 1 – 5 % Cr, 0 – 5 % Ni, 1 – 10 % W, 0,15 – 1,5 % V, 0 – 4 % Mo	45
9 Кобальтовые сплавы с хромом и вольфрамом	N	0,7 – 3 % C, $\leq 0,4$ % Mn, 25 – 33 % Cr, 0 – 3 % Ni, 3 – 25 % W, 0 – 3 % Mo, 30 – 70 % Co, ≤ 6 % Fe	40
10 Никелевые сплавы с хромом и бором	Q _a	≤ 1 % C, 8 – 18 % Cr, 65 – 85 % Ni, 1 – 1,5 % Co, 2 – 5 % Si, 2 – 5 % B	55
11 Никелевые сплавы с молибденом	Q _b	$\leq 0,12$ % C, 0 – 18 % Cr, 60 – 80 % Ni, 0 – 20 % W, 0,2 – 0,6 % V, 8–35 Mo, 0 – 2,5 % Co, 4 – 7 % Fe	НВ 200 (по Бринеллю)
12 Карбидные сплавы зернистые спеченные	P	≥ 3 % C, ≥ 2 % Mn, ≥ 45 % W	≥ 67

В зависимости от состава и количества легирующих элементов изменяются свойства углеродистых сталей. Увеличение хрома до 13 % в еще большей мере сдвигает диаграмму распада аустенита вправо, и уже появляется трудность получения наплавленного слоя с пониженной твердостью. Та-

кое явление, наблюдается и при увеличении других легирующих элементов [59].

Хромистые стали с содержанием хрома свыше 12 % (10X13, 12X17 и др.) являются коррозионностойкими и жаропрочными при температурах до 600 °С. В зависимости от соотношения содержания в них углерода и хрома эти стали имеют различное структурное состояние: феррит, мартенсит, феррито-мартенсит. Хромистые стали (проволоки Нп-20X14, Нп-30X13 и др.) используются для наплавки деталей различного назначения: плунжеры гидрпрессов, прокатные валки, штампы, пускорегулирующая арматура [51].

Легирование стали хромом, молибденом, вольфрамом, ванадием повышает ее жаропрочность, о которой можно судить по степени разупрочнения закаленной стали при отпуске. Наибольшей жаропрочностью отличается быстрорежущая сталь Р18, которая используется для режущего инструмента (резцы, фрезы и т. д.). Менее жаропрочные стали 35В9Х3СФ и 25Х5ФМС применяются для валков и штампов горячей деформации [51].

Аустенитные стали при охлаждении до нормальной температуры сохраняют аустенитную структуру. Это обеспечивается за счет высокого содержания легирующих элементов- аустенизаторов, которые повышают устойчивость переохлажденного аустенита к распаду. О структурном состоянии стали можно судить по диаграмме Шеффлера [60].

Аустенитные стали, в зависимости от содержания легирующих элементов, находят различное применение. Нестабильные аустенитные стали применяются для наплавки деталей, испытывающих интенсивные ударно-динамические нагрузки, которые приводят к распаду аустенита и повышению твердости. Сталь Гадфильда (100Г13) используется при наплавке зубьев экскаваторов, щек дробилок, крестовин трамвайных путей [60]. Сталь 30Х10Г10 также, как и сталь Гадфильда, после наплавки имеет невысокую твердость НВ 250, но при наклепе способна к упрочнению до НВ 500. Она применяется для наплавки крановых колес, плунжеров гидрпрессов, лопаток гидротурбин.

Износостойкие углеродистые стали (120Х12Ф), помимо значительного количества углерода (свыше 1 %), содержат карбидообразующие элементы: хром, вольфрам, ванадий, титан и др. Это приводит к образованию избыточных карбидов, микротвердость которых (табл. 1.2) превышает микротвердость мартенсита (800 – 1000) и тем самым обеспечивается повышение износостойкости стали [61 – 63]. В еще большем количестве избыточных карбидных частиц содержится в специальных чугунах (содержание углерода свыше 2,14 %) – сормайтах (300Х25Н3С3).

Таблица 1.2 – Свойства карбидов

Наименование	Микротвердость, HV	Температура плавления, °С
Fe_3C	840 – 1050	1650
Cr_7C_3	1050 – 2100	1660
Me_6C	1000 – 1812	–
Me_{23}C_6	1000 – 1100	1550
W_2C	3000	2850
WC	1700 – 1750	2600
VC	2700-2990	2830
TiC	3200	3100
Mo_2C	1600	2700
MoC	–	2690

В износостойких сталях и специальных чугунах карбидные частицы выделяются в высокотемпературной области и взаимодействуют с окружающим металлом. При этом условия их образования могут быть не самыми благоприятными для получения оптимального химического состава и формы. Поэтому были разработаны композиционные наплавочные материалы. В относительно легкоплавкий расплав-связку (марганцовистый мельхиор $\text{Cu} - \text{Ni} - \text{Mn} - 60 - 20 - 20$) вводят литые карбиды вольфрама или другие твердые частицы на основе тугоплавких соединений (TiB_2 , TiCrB_2 и др.) [51].

При этом расплав-связка смачивает карбидные частицы, но не вызывает их растворения, то есть исходный химический состав и структура частиц сохраняются. Это и обеспечивает более высокую износостойкость композиционных сплавов, чем специальных чугунов.

1.3 Наплавочные материалы и свойства металла износостойких наплавов деталей оборудования, работающих при повышенных температурах

В настоящее время для повышения стойкости и сроков службы различных деталей и изделий широкое распространение получили технологии электродуговой наплавки металла. Перспективным направлением таких технологий является электродуговая наплавка деталей металлургического оборудования – прокатных валков и роликов рольгангов прокатных станов, работающих при повышенных температурах и в условиях интенсивных изнашивающих воздействий в контакте с нагретым раскатом температуры которого могут достигать 1200 – 600 °С [61 – 63].

Особенности износа и упрочнения прокатных валков горячего металла, разработки наплавочных материалов и технологии наплавки валков различного профиля рассмотрены в работах Б.Е. Патона, И.И. Фрумина [64, 66], Ю.А. Юзвенко [65], Ф.Д. Кащенко [69], В.В. Ветера [70] и в трудах других ученых [67, 68, 71 – 73]. Пути повышения стойкости прокатных валков описаны в работах [71 – 73].

На предприятиях РФ широко применяется изготовление валков с использованием наплавки легированными сталями [69]. В зависимости от типа прокатного стана для наплавки валков горячей прокатки авторами работы [74] рекомендуется использовать наплавочные материалы: Нп-30ХГСА и Нп-25Х5ФМС (для обжимных, крупносортовых и рельсобалочных станов); Нп-25Х5ФМС, ПП-АН147, ПП-АН193 (средне- и мелкосортных); ПП-Нп-35В9Х3СФ, ПП-АН132 (проволочных и трубопрокатных); Нп-30ХГСА, Нп-25Х5ФМС (листопрокатных). На ОАО «Амурметалл» для наплавки валков

использует проволоку 30ХГСА, 20Х3, 25Х5 под флюсом АН-60 [75].

Для дуговой восстановительной наплавки стальных валков станов горячей прокатки широко используют проволоку Нп-30ХГСА [76]. Наплавку валков СПХН осуществляют проволокой ПП-Нп-35В9Х3СФ на слой проволоки 30ХГСА. Перед наплавкой сварочной проволокой валки нагревают до температур 250 – 300 °С, при применении порошковой проволоки температуры подогрева выше и составляют 350 – 400 °С [77]. Восстановительную наплавку валков блюмингов проводят с помощью электродной проволоки Нп-30ХГСА, обеспечивающей твердость наплавленного слоя 280 НВ [69]. Характерно, что наплавка такой проволокой под флюсом АН-348А не повышает стойкость валков, однако позволяет ее использовать многократно, тем самым увеличивая срок службы валков.

Валки горячей прокатки труднодеформируемых сталей наплавляют проволоками из мартенситных хромовольфрамовых и мартенситностареющих сталей.

Наплавочные материалы типа мартенситностареющих или дисперсионотвердеющих сталей используют для наплавки калиброванных валков имеющих сложности с последующей механической обработкой наплавленного слоя из-за его высокой твердости.

Одними из наиболее важных свойств стали для износостойкой наплавки прокатных валков для горячего деформирования являются жаростойкость, жаропрочность и термостойкость. Мартенситностареющая сталь, обладающая такими свойствами содержит в своем составе Ni, Mo, Ti, Al, Si и другие легирующие элементы, присутствие которых снижает температуры $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения, образования мартенсита замещения и упрочняющих фаз. Наличие в наплавленном металле Mo, Ti, Al и Si обеспечивают стали жаропрочность и жаростойкость, а карбидообразующие элементы (Ti и V) препятствуют выделению карбидов Mo. Сопоставление свойств мартенситностареющих и хромовольфрамовых сталей показывает, что они существенно превосходят аналогичные характеристики стали 5ХНМ и не уступают свойствам стали

3X2B8 [78]. Высокая прочность мартенситностареющего металла при повышенных температурах придает ему хорошую стойкость против истирания и смятия.

Для упрочняющей наплавки широкое распространение получили экономнолегированные материалы. Хромомолибденовые и хромовольфрамомолибденовые стали показывают хорошие результаты при восстановлении стальных валков горячей прокатки. По теплостойкости они не уступают хромовольфрамовым. Легирование ванадием используют для повышения теплостойкости и стойкости наплавленного металла против истирания [79].

Порошковые проволоки ПП-Нп-25Х5ФМС, ПП-АН147, ПП-АН132 (30Х4В2М2ФС), ПП-АН193 обеспечивают металлу наплавленных слоев высокие показатели термической усталости и ударной вязкости при повышенных температурах [79, 80]. Безвольфрамовый металл, наплавленный порошковыми проволоками ПП-АН-147 и ПП-Нп-25Х5ФМС обладает наибольшим сопротивлением термической усталости.

Авторы работы [81] предлагают использовать ленту 20Х4МФБ для наплавки под керамическим флюсом прокатных валков обжимных станов. Наплавленный металл имеет хорошие показатели эксплуатации в условиях циклических теплосмен и высокую стойкость против образования горячих трещин. Однако, износостойкость металла, наплавленного новой среднелегированной лентой 20Х4МФБ, несколько уступает износостойкости металла, наплавленного известной порошковой проволокой 25Х5ФМС.

В работе [72] представлены результаты экспериментов по наплавке обжимных валков сортопрокатных станов проволокой 60Х4М2В1ФСТ под флюсом АН-20. Наплавленный металл имел твердость на уровне 51 – 54 HRC₃, это объясняется достаточно высоким содержанием углерода и наличием в металле большого количества карбидообразующих элементов. Однако износостойкость металла, наплавленного проволокой 60Х4М2В1ФСТ, уступает износостойкости металла, наплавленного известной порошковой проволокой 25Х5ФМС.

В работе [82], с целью применения для повышения стойкости прокатных валков, рассмотрены экономнолегированные стали систем: C-Cr-W-V-Ti, C-Cr-W-Mo-V-Ti, C-Cr-Mn-Si-Ti со структурой высокоуглеродистого метастабильного аустенита и дисперсионно-твердеющие мартенситно-аустенитные стали системы C-Cr-W-Ni-V-Ti. Установлено, что при наплавке сталями системы C-Cr-Mn-Si-Ti с повышенным содержанием углерода до 0,55 – 0,63, хрома 5,16 – 6,79 и марганца 0,94 – 1,81 стойкость валков значительно возрастает. Однако дальнейший рост содержания данных элементов до 0,77 – 1,03; 6,95 – 9,35 и 1,92 – 3,92 соответственно, не привел к существенному повышению стойкости. Анализ данных [82] по стойкости валков, наплавленных проволоками 60X6Г2СТ, 50X4В1ФСТ, 80X8Г3СТ, 60X5М1ФТ и 50X5М2В2Н1Ф под керамическими флюсами, в сравнении со стойкостью валков, наплавленных высоколегированной сталью 35В9Х3СФ показывает, что предложенные сплавы несколько уступают эталону. В то же время, предложенные наплавочные материалы обеспечивают высокую износостойкость, стабильные результаты при эксплуатации наплавленных сортопрокатных валков.

Результаты теоретических исследований и накопленный практический опыт позволяют определить требования к механическим свойствам металла наплавленных слоев для восстановления и упрочнения валков станов горячей прокатки: временное сопротивление разрыву 1100 МПа; ударная вязкость более 40 Дж/см²; твердость 42 HRC и высокая трещиностойкость.

Износостойкость наплавленных слоев сложнолегированных сталей с упрочнением частицами карбидных фаз и твердорастворным упрочнением в значительной степени зависит от структурно-фазового состояния металла. Стали и сплавы содержащие карбиды различных элементов, по сути, представляют собой композиционные материалы, в которых более твердые карбиды находятся в менее твердой матрице. В таких условиях износостойкость композитного материала зависит от рациональности или оптимальности взаимодействия карбидов и матрицы, определяемых их свойствами, размерами,

формой, ориентацией и другими параметрами. В качестве подтверждения главенствующей роли этого факта в обеспечении высокой износостойкости материалов можно привести ряд примеров [83 – 91]. В частности установлено, что существует различие в показателях износостойкости наплавленного высокохромистого чугуна при испытании вдоль и поперек кристаллов, физическая природа и механизмы этого явления объясняются большими удельными давлениями и абразивным воздействием окалины, способствующими более быстрому разрушению (в поперечном направлении) гексагональных карбидов типа Cr_7C_3 и Cr_3C_6 , оголившихся в результате износа мягкой матрицы. Выкрошившиеся карбиды провоцируют ускорение износа, создавая дополнительные твердые абразивные частицы. Фазовые превращения при высоких температурах способствуют дополнительной интенсификации изнашивания. При изнашивании чугунов с мягкой матрицей поперек кристаллитов проявляется защитное влияние твердой карбидной составляющей, способствующей повышению износостойкости.

В работах Б.В. Данильченко [91] отмечено, что служебные свойства наплавленного металла, предназначенного для работы в условиях абразивного изнашивания, можно прогнозировать через соотношение Cr/C . Эта характеристика не учитывает структурные особенности и фазовое строение наплавленного металла, легированного такими элементами как Mn , Ti , V , Nb , Mo , Ni , W . Использование модернизированных диаграмм Шеффлера с учетом имеющихся представлений о сопротивляемости абразивному изнашиванию различных структурных составляющих (карбидов, карбоборидов, боридов, нитридов, аустенита и мартенсита) позволяет определить тип наиболее рациональных наплавочных материалов [91].

Перспективным направлением повышения износостойкости является создание технологий на основе тугоплавких соединений (литых или спеченных). Такие материалы более эффективны, по сравнению с использованием и совершенствованием наплавочных материалов на основе ферросплавов или быстрорежущих сталей [92]. Наличие твердого раствора, насыщенного

упрочняющими карбидообразующими фазами и введенными твердыми частицами, затрудняет удаление твердых частиц из основы, чем и обуславливается высокая износостойкость. Степень упрочнения и уровень получаемых свойств зависят от кристаллической структуры твердого раствора, температуры плавления и степени его дисперсности, а также от образующихся фаз и структурных факторов. Поэтому упрочнение твердого раствора необходимо проводить насыщением его соответствующим количеством дисперсных фаз и достаточным количеством элементов, различно влияющих на его свойства, но придающих структуре наиболее благоприятное строение – твердый раствор карбидов в прочной металлической матрице [84].

Из высоколегированных хромовольфрамовых сталей сплав 35B9X3CF получил наибольшее распространение для наплавки тяжело нагруженных инструментов горячего деформирования. Наплавленный металл обладает высокой стойкостью против истирания при повышенных температурах, но его термическая выносливость относительно невысокая. В связи с этим валки, наплавленные такой проволокой, часто выходят из строя из-за образования сетки трещин разгара и выкрашивания [93].

Высокохромистая валковая сталь имеет износостойкость аналогичную высокохромистому чугуну, при более высоких прочности и вязкости разрушения, в связи с этим используется в более нагруженных условиях. Она содержит обычно от 5 до 12 % карбидов типа M_7C_3 . Матрица при этом представляет собой отпускаемый мартенсит с вторичными карбидами [94].

Прогрессивными высокохромистыми валковыми материалами являются валковые быстрорежущие (БРС) и полубыстрорежущие (ПБРС) стали, в которых хром частично заменен карбидообразующими элементами Mo, W, V, Nb. БРС и ПБРС стали благодаря своим высоким эксплуатационным свойствам получили широкое распространение. Для черновых клетей прокатных станов разработаны валки из полубыстрорежущей стали (Semi-HSS), а позже из высококачественной быстрорежущей стали (HSS) [95]. Отличительной особенностью микроструктуры является содержание первичных и вторичных

фаз карбидов MC , M_2C и M_7C_3 , которые имеют большую твердость по сравнению с обычными высокохромистыми чугунами или стальными композитами [95]. Характерно, что типичный карбид хрома M_7C_3 становится тверже, если он дополнительно легирован молибденом или ванадием.

В ряде исследований установлено, что в сталях с одинаковым вольфрамовым эквивалентом, но с различным содержанием молибдена и вольфрама высокое содержание молибдена уменьшает общее количество эвтектических карбидов, приводит к увеличению содержания легирующих элементов в металлической матрице, способствует образованию первичных карбидов MC [95, 96]. При исследовании фазового состава сталей «Космос» и «Аврора» обнаружены карбиды трех типов: MC , M_2C , $M_{23}C_6$, в стали «Космос» дополнительно карбид M_7C_3 . Карбиды MC , M_2C и M_7C_3 – эвтектические, $M_{23}C_6$ чрезвычайно мелкие вторичные, полностью рассеяны в матрице [95].

Общая объемная доля эвтектических карбидов и каждого из них зависит в первую очередь от химического состава, роль скорости металла менее выражена [95]. Объемная доля эвтектических карбидов в быстрорежущих сталях для валков прокатных станов, как правило, составляет от 9 до 15 % и выше [96]. Количество карбидов MC и M_2C больше в стали «Аврора» (8,5 %), но благодаря присутствию 7,4 % карбидов M_7C_3 в стали «Космос» она имеет большую общую объемную долю эвтектических карбидов (14,3 %). В стали «Космос» присутствуют эвтектические карбиды MC , M_2C , M_7C_3 . Значительное количество очень твердых карбидов MC существенно повышает износостойкость стали. Твердые карбиды M_2C также относятся к высокоизносостойким. Однако, хлопьеобразная морфология выделения карбида придает стали хрупкость и увеличивает риски разрушения, приводя к аварийным ситуациям [95, 96].

Помимо наплавов в промышленности применяются технологии микроплазменного упрочнения валков в пределах отбеленного слоя, увеличение рабочего слоя валка путем обработки за пределами отбеленного слоя [97 – 99].

1.4 Влияние структурно-фазовых состояний стали на износостойкость электродуговых покрытий

Для создания эффективных износостойких покрытий необходимы сведения о механизмах абразивного износа физической природе данного явления и факторах влияющих на процессы сопровождающие это явление.

Существует мнение, что механизм износа металла твердосплавных наплавляемых покрытий является относительно малоизученным вопросом [100]. Н.А. Гринбергом [101], П.Н. Львовым [102], А.В. Поляченко [103] изучены процессы износа твердосплавных покрытий в различных условиях трения. По данным ученых, износ поверхностного слоя деталей начинается с износа связующих (матрицы). В результате частицы твердосплавных материалов обнажаются, это приводит к выступу карбидов на поверхности детали и их прочность резко снижается. В результате столкновения с абразивными частицами они удаляются с поверхности детали. В рассмотренных работах указано, что для условий абразивного изнашивания самым существенным структурным показателем является соотношение покрытий карбидов со связующим. В условиях абразивного изнашивания покрытий мягкие и пластичные составляющие и поры являются факторами, снижающими износостойкость. По данным П.Н. Львова [102] в поверхностном слое стали количество карбидных частиц должно составлять от 25 до 35 %. Н.А. Гринберг [101] считает, что в поверхностном наплавленном слое деталей количество карбидных частиц размерами от 30 до 60 мкм должно достигать 35 – 45 %. В то же время по мнению А.В. Поляченко [103], процентное соотношение твердых сплавов со связующим в составе приваренного материала само по себе не может повышать их износостойкость.

В исследованиях [101 – 103] решающая роль в обеспечении износостойкости отводится матричному материалу. В рассматриваемых условиях изнашивания слабым элементом наплавленных слоев является матричный материал. В связи с этим в качестве основного направления повышения из-

носостойкости деталей предлагается подбор матричного материала и увеличение площади твердых частиц до 75 – 85 %.

О.Н. Шагаровой обобщены сведения по влиянию структуры металлической матрицы на износостойкость при микроударном воздействии [104]. Существует мнение, что матрица должна сама противостоять абразивному воздействию, прочно удерживать карбиды, не допускать их вымывания и выкрашивания. В общем случае многообразие железоуглеродистых сплавов основано на сочетании карбидов и трех видов матриц: феррита – твердого раствора углерода в низкотемпературной ($< 727\text{ }^{\circ}\text{C}$) модификации α -железа (растворимость углерода не более 0,02 %); мартенсита – пресыщенного раствора углерода в α -железе; аустенита – твердого раствора внедрения углерода в высокотемпературной модификации γ -железе. Переохлажденный аустенит обладает высокой ударной вязкостью. Растворимость углерода при температуре $1147\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет 2,14 % по массе, при температуре $727\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 0,8 %.

Промежуточные структуры (перлит, сорбит, тростит, бейнит) матриц, представляющие собой смесь феррита с карбидами различной дисперсности не являются исключением. В табл. 1.3 приведены данные по сопротивляемости металлических матриц микроударному разрушению. Из табл. 1.3 видно, что однофазные феррит и аустенит подвержены максимальному изнашиванию. Гетерогенные структуры перлит, сорбит, тростит, бейнит с наличием карбидов характеризуются увеличением износостойкости по мере увеличения дисперсности структуры. Мартенсит, по сути являющийся однофазной структурой имеет максимальные твердость и износостойкость, что связано с большим ($>1\%$) содержанием углерода.

При микроударном воздействии в гетерогенных сплавах вначале деформируются менее твердые составляющие, в частности в железоуглеродистых материалах разрушение начинается с феррита, обладающего твердостью всего 8 НВ. Далее оно распространяется на зерна более твердого перлита, степень деформации которого зависит от его строения. Пластинчатый перлит, по сравнению с зернистым, оказывает большее сопротивление пла-

стической деформации. При зернистой форме основное поле в структуре перлита занято ферритом, вследствие чего сопротивление пластической деформации уменьшается. В перлитных сталях очаги разрушения сначала возникают в ферритной сетке или на границе раздела между ферритом и карбидами [105].

Таблица 1.3 – Сопротивляемость металлических матриц микроударному разрушению

Структура матрицы	Твердость, НВ	Потери массы за 10 ч испытаний, мг
Феррит	8	996,4
Аустенит	170	218
Перлит	235	246
Сорбит	302	164,9
Тростит	430	89,5
Бейнит	460	44,2
Мартенсит (углерода >1%)	683	6,9

Разрушение аустенита и феррита, как правило, начинается с границ зерен, прочность которых зависит от их строений. На процесс изнашивания при микроударном воздействии большое влияние оказывает величина зерна. Для мелкозернистых структур границы зерен могут быть чрезвычайно прочными и разрушение в таких случаях развивается только в теле зерна [106]. Разрушение кристаллов происходит по линиям скольжения. Причем, число трещин, разрушающих кристаллы по линиям скольжения, уменьшается с уменьшением размера зерен [106].

С позиции дислокационной теории это можно связать со следующим выражением [107]:

$$\sigma = \frac{\delta B}{Z}, \quad (1.41)$$

где σ – напряжение, необходимое для движения дислокации; δ – модуль сдвига; B – вектор Бюргерса; Z – расстояние между частицами твердой среды в плоскости скольжения.

Фактически зависимость (1.41) показывает, что чем меньше расстояние Z между частицами упрочняющей фазы, тем выше напряжение, необходимое для движения дислокации, соответственно, меньше интенсивность изнашивания материала. Повышение дисперсности зерен усиливается эффект торможения дислокаций, сопровождающийся увеличением износостойкости. Данный вывод служит основополагающим и распространяется не только на структуру металлических матриц, но и зерна твердой фазы (карбидов), которые она при микроударных воздействиях удерживает на изнашиваемой поверхности.

При разрушении кристалла по линии скольжения в начале процесса зарождаются усталостные трещины, далее они развиваются и распространяются в соседнем кристалле, в направлении линии пересечения плоскости скольжения с верхней поверхностью кристалла. Для мелкозернистых материалов трещины чаще всего проходят через зерна, а не по их границам [108].

В случаях деформации микрообъемов аустенита (твердость 170 НВ) происходит его распад с образованием мартенсита (твердость 683 НВ). Вследствие этого его сопротивляемость возрастает. При наличии в структуре феррита и аустенита разрушению подвергаются вначале зерна феррита, а затем аустенита. Мартенсит показывает наиболее высокое сопротивление разрушению при микроударном воздействии оказывает. Пластическая деформация мартенсита вызывает его распад. Это приводит вначале к некоторому его упрочнению, а впоследствии к разупрочнению и разрушению.

Коэффициент упрочнения аустенита при деформации растет с увеличением содержания в стали углерода. Это связано с выделением дисперсных карбидов из аустенита. Углерод резко снижает мартенситную точку и при соответствующем его содержании формирует матрицу, способную в процессе микроударного воздействия при комнатной температуре образовывать мелкодисперсные карбиды, которые не только увеличивают твердость, но и сопротивляемость изнашиванию.

Помимо углерода для увеличения износостойкости сталей применяют легирующие элементы. Их классифицируют на две группы по отношению к углероду в железоуглеродистых сплавах [109]: элементы, не образующие карбиды (Ni, Si, Co, Al, Cu) и карбидообразующие элементы, по степени возрастания сродства к углероду имеющие ряд $Mn > Cr > W > Mo > Ta > V > Zn > Ti > Nb$.

Как было отмечено выше, твердость матрицы не всегда обеспечивает ее высокую износостойкость. Важна дисперсность самих структур. Меньшая дисперсность предполагает повышение износостойкости. В связи с этим перспективно легирование и микролегирование стали элементами (B, Ti, Mo, Zr, V) способствующими измельчению структурного зерна. Они помимо образования карбидов, боридов и нитридов, способствуют созданию мелкозернистых структур. Необходимо отметить о свойствах Mn как легирующего элемента, который способствует упрочнению аустенита и образованию из него мартенситной структуры.

По данным работы [110 – 113] аустенит, хотя и является менее износостойкой структурой по сравнению с мартенситом, но его высокая вязкость способствует удержанию карбидов. Более износостойкими являются сплавы с нестабильной аустенитной матрицей, поскольку в поверхностных слоях в процессе износа происходит превращение аустенита в мартенсит, сопровождающееся формированием внутренних сжимающих напряжений и выделением мелкодисперсных карбидов по плоскостям скольжения.

Измельчение зерна металла наплавленных слоев может быть достигнуто посредством применения микролегирования барием и стронцием [114, 115]. В работах [116 – 126] представлены результаты собственных исследований применения барий-стронциевых карбонатитов при электродуговой сварке и наплавке. В результате установлено, что барий-стронциевые карбонатиты повышают основность шлака, способствуют рафинированию металла сварного шва от неметаллических включений. При этом происходит восстановление бария и стронция из флюсовых материалов и микролегирование

металла наплавленных слоев. Содержание в металле Ba достигает 0,012 %, а Sr до 0,001 %. Металл образцов, содержащих стронций и барий, имеет более мелкозернистое строение, по сравнению с металлом наплавленных слоев, не содержащих этих микролегирующих элементов.

Применение методов современного физического материаловедения, исследование структурно-фазового состояния металла наплавленных слоев с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии расширяет возможности раскрытия истинной физической природы и механизмов упрочнения и повышения износостойкости наплавов из сталей различного химического состава. В работе [127, 128] проведено исследование металла наплавленных слоев, выполненных электродуговым способом с помощью порошковых проволок EnDOtec DO*30 (состав, масс. %: C=0,05, Si=0,4, Mn=1,4, Cr=1,0, Ni=1,7, B=3,7), EnDOtec DO*33 (состав, масс. %: C=2,06, Si=0,65, Mn=2,51, Cr=13,48, Nb=6,36) и SK A 70-G (состав, масс. %: C=2,6, Si=0,6, Mn=1,7, Cr=14,8, B=2,2, Nb=4,7). Наплавка производилась на сталь Hardox 400. В результате исследований установлено, что формирование покрытий на поверхности стали Hardox 400, выполненных порошковыми проволоками EnDOtec DO*30, EnDOtec DO*33 и SK A 70-G сопровождается образованием многослойной структуры, слои которой различаются морфологией элементов субструктуры. Выявлен градиентный характер структуры как покрытий в целом, так и каждого из обнаруженных слоев. Установлено, что граница раздела покрытие/подложка характеризуется наличием микропор, макро- и микротрещин, что указывает на присутствие в материале упругих напряжений. Источниками трещин являются крупные включения частиц вторых фаз и дендриты кристаллизации [127].

Покрытие, выполненное с применением порошковой проволоки EnDOtec DO*30 является многофазным материалом и представлено зернами твердого раствора на основе α -Fe, субмикро- и наноразмерными частицами карбида Fe_3C , борида FeB , карбоборида $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$ и боросилицида $(\text{Fe}, \text{Si})_3\text{B}$ железа [127].

Фазовый состав покрытия, выполненного с применением порошковой проволоки EnDOtec DO*33 представлен зернами α -Fe, γ -Fe и мелкогазмерными частицами карбидов железа Fe_3C , ниобия NbC, Nb_2C , хрома Cr_3C_2 и Cr_7C_3 , силицида железа $\text{Fe}_3\text{Si}_{0,97}$, сложных карбидов $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{C}$ и $(\text{FeCr})_7\text{C}_3$ (более 38 %). Материал покрытия выполненного с применением порошковой проволоки SK A 70-G является многофазным и представлен зернами твердого раствора на основе α -Fe, субмикро- и наногазмерными частицами карбидных и боридных фаз – карбидов железа (Fe_3C), ниобия (NbC) и хрома (Cr_3C_2 , Cr_7C_3), боридов железа (FeB , Fe_3B), боросилицида железа $(\text{FeSi})_3\text{B}$ и карбоборида хрома (Cr_7BC_4). Их суммарная объемная доля достигает 40 % [127].

Наплавки с помощью порошковой проволоки SK A 70-G нашли применение при выполнении ремонтных работ рабочих поверхностей ковшей (емкостью 33 м³) экскаваторов HARNISCHFEGGER P&H–2800 и показали высокую износостойкость материала в условиях эксплуатации [127 – 129].

В работе [130] выполнено исследование структурно-фазового состояния металла наплавки на сталь Hardox 400. Для исследований автор выбрал серию порошковых проволок различных составов: №1 – системы Fe-C-Nb-Cr-W (состав, масс. % C=1,3, Si=1,1, Mn=0,9, Cr=7,0, Nb=8,5, W=1,4), №2 – системы Fe-C-Ni-B (состав, масс. % C=0,7, Si=1,0, Mn=2,0, Ni=2,0, B=4,5), №3 – системы Fe-C-Nb-Cr-W (состав, масс. % C=1,4, Cr=7,0, Nb=8,0, W=1,2).

В результате проведенных исследований элементного и фазового состава, дефектной субструктуры и механических свойств наплавленного слоя, сформированного на стали Хардокс 450 наплавочной проволокой состава №1 установлено, что не зависимо от количества проходов наплавочной проволоки, формируется градиентная структура, заключающаяся в закономерном изменении механических (микротвердость) свойств, фазового состава и дефектной субструктуры модифицированного слоя материала. Твердость наплавленного слоя превышает твердость металла основы в $\approx 1,7$ раза при толщине упрочненного слоя (6,0 – 6,5) мм при одном проходе наплавочной проволокой, и до 7,5 мм при двойном проходе наплавочной проволокой. По-

вышение физико-механических свойств наплавленного слоя обусловлено формированием многофазной субмикро- и наноразмерной структуры, упрочнение которой связано с образованием мартенситной структуры α -матрицы и наличием включений карбида ниобия субмикронных размеров [130].

Для наплавки проволокой состава №2 установлено, что твердость наплавленного слоя зависит от количества проходов и при двух проходах превышает твердость металла основы (сталь Хардокс-450) в 3 раза при толщине упрочненного материала 10 мм. Различие в твердости наплавленных слоев обусловлено различием фазового состава одинарного и двойного слоев. При одном проходе в наплавленном слое формируется, преимущественно, борид железа состава Fe_2B , при двойном проходе-, твердость которых различается в 1,5 раза. Дополнительно к этому, повышенные механические и трибологические свойства наплавленного слоя обусловлены формированием многофазной субмикро- и наноразмерной структуры, обусловленной закалочным эффектом (формирование ультрамелкой мартенситной структуры α -фазы) и наличием включений боридов железа состава Fe_2B и FeB субмикронных размеров, формирующих эвтектику пластинчатого типа [130].

При использовании порошковой проволоки состава №3 независимо от формирования одинарной или двойной наплавки твердость наплавленного слоя почти в 2 раза превышает твердость металла основы, износостойкость наплавленного металла превышает износостойкость стали Хардокс 450 в ≈ 140 раз; коэффициент трения наплавленного металла ниже в $\approx 2,5$ раза коэффициента трения стали. Установлено, что повышенные механические и трибологические свойства наплавленного слоя обусловлены формированием многофазной субмикро- и наноразмерной структуры, упрочнение которой связано с формированием мартенситной структуры α -матрицы и наличием высокой (более 50 %) объемной доли включений карбидной фазы на основе железа, хрома, вольфрама и ниобия [130].

Выводы и постановка задач исследования

Проведенный критический анализ специальной технической литературы показывает, что в настоящее время широкое распространение получили различные способы, методы и технологии создания неразъемных соединений и покрытий металлов и сплавов посредством электрической дуги.

Электродуговую наплавку и электродуговые покрытия применяют для повышения долговечности и срока службы стальных деталей и изделий в условиях интенсивного абразивного износа, коррозии и эрозии под воздействием агрессивной окружающей среды. Дуговая сварка под флюсом с применением порошковых проволок является одним из самых экономичных и производительных процессов, обеспечивающих высокое качество стальных неразъемных соединений.

Физические и физико-механические свойства металла сварных швов и наплавленных слоев покрытий, выполненных электродуговым способом, определяются совокупность взаимосвязей различных факторов, характеризующих макроструктуру (количество, размеры, тип и морфология неметаллических включений, наличие газовых пор и т.п.), структурно-фазовое состояние (микроструктура, фазовый состав, дислокационная субструктура) металла. При этом решающую роль играет химический состав металла, который зависит от применяемых сварочных материалов (электродов, проволок, порошковых проволок, флюсов) и особенности используемой технологии электродуговой сварки и наплавки.

Макроструктура и свойства металла в значительной степени определяется химическим составом сварочных флюсов. В настоящее время в разработке и применении флюсов сформировался ряд направлений, целями которых является обеспечение: газозащитного эффекта (предотвращение контакта металла с кислородом воздуха, как следствие

снижение окисления металла, угара легирующих и его газонасыщения); рафинирующего эффекта (удаление и снижение в металле шва газовых и неметаллических включений, а так же водорода); легирования металла шва элементами, входящими в состав флюсов в свободном или связанном виде.

Основные раскислители (кремний, марганец, алюминий, титан и др.), используемые в составе флюсов образуют в процессе сварки различные соединения с кислородом – оксидные неметаллические включения. В связи со скоротечностью процессов сварки и наплавки, образованные оксидные включения не всегда успевают всплыть из металла свариваемого шва и ассимилироваться шлаком. Это в свою очередь повышает уровень загрязненности металла сварных швов и наплавленных слоев и приводит к снижению уровня требуемых механических свойств.

Единственным используемым раскислителем, не приводящим к образованию неметаллических включений, является углерод. При использовании в качестве раскислителя углерода реакции проходят с образованием газообразных продуктов соединений CO и CO_2 , легко удаляемых из металла и не загрязняющих металл шва неметаллическими включениями. При этом соединения CO и CO_2 за счет высокого давления выделения способны отеснять атмосферные газы из зоны сварочной дуги, причем образующиеся пузыри CO и CO_2 удаляют и содержащиеся в капле газы – водород и азот. Однако, использование углерода в качестве раскислителя, приводит к науглероживанию металла, что в свою очередь изменяет механические свойства и структуру сварных швов.

Применение флюсов позволяет снизить содержание водорода в металле сварных швов и наплавленных слоев, отрицательное действие которого проявляется в виде водородного охрупчивания, снижения пластических свойств металла, повышении склонности к хрупкому разрушению. Для снижения содержания водорода в металле в составы флюсов вводят фторсодержащие материалы.

Применяемые в настоящее время флюсы не совершенны и имеют много областей для улучшений. Разработка новых оптимальных и рациональных составов, максимально сочетающих в себе функции газовой защиты, рафинирования, легирования и высокой технологичности при не высокой стоимости является предметом изысканий российских и зарубежных ученых.

Актуальной научно-практической проблемой современной физики конденсированного состояния и материаловедения является установление физической природы, механизмов формирования необходимых эксплуатационных свойств металла неразъемных соединений и электродуговых покрытий, работающих в особых условиях (экстремально низких или высоких температур, абразивного износа, интенсивных механических нагрузок и др.), формируемых с применением новых сварочных материалов.

Применение методов современного физического материаловедения, исследование структурно-фазового состояния металла наплавленных слоев с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии расширяет возможности раскрытия истиной физической природы и механизмов формирования физико-механических свойств наплавов из сталей различного химического состава.

Использование углеродфторсодержащих материалов во флюсах открыло новые технологические возможности в повышении качества макроструктуры стальных сварных соединений, электродуговых покрытий и наплавов по содержанию неметаллических включений и газовых пор. Однако отсутствие данных о физической природе и механизмах формирования комплекса свойств (прочности, твердости, абразивной, ударно-абразивной износостойкости и др.), соответствующего условиям их эксплуатации, структурно-фазовых состояниях, дислокационной субструктуре и морфологии поверхностей разрушения наплавов и сварных швов, полученных с использованием углеродфторсодержащих порошковых проволок и флюсов

сдерживает научно технический прогресс этого перспективного направления.

На основе проведенного анализа сформулированы следующие задачи исследования:

1. Теоретически обосновать механизм и физическую природу влияния углеродфторсодержащих материалов на свойства стальных сварных швов и наплавленных слоев электродуговых покрытий.

2. Установить закономерности влияния химического состава углеродфторсодержащих флюсовых материалов на структуру и физико-механические свойства металла сварных швов и наплавленных слоев, полученных электродуговым способом.

3. Исследовать структурно-фазовые состояния электродуговых покрытий и установить закономерности влияния химического состава на их физико-механические свойства. Научно обосновать выбор рациональных составов наплавочных материалов для износостойких покрытий систем: Fe-C-Si-Mn-Cr-V-Mo и Fe-C-Si-Mn-Cr-W-V, работающих в условиях высоких температур и Fe-C-Si-Mn-Cr-Mo-V, Fe-C-Si-Mn-Ni-Mo-W-V, Fe-C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo-V, работающих в условиях высокого абразивного износа.

4. Методами современного физического материаловедения, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии исследовать и выявить закономерности влияния углеродфторсодержащих материалов на структурно-фазовые состояния, дефектную субструктуру, морфологию поверхности разрушения сварных швов, электродуговых наплавов и покрытий из низкоуглеродистой стали.

5. Разработать физические основы промышленных технологий электродуговой сварки и наплавки, с применением углеродфторсодержащих порошковых проволок и флюсов, обеспечивающих получение стальных сварных швов и наплавляемых покрытий с особыми свойствами (повышенной ударной вязкости при низких температурах, твердости, износостойкости).

6. Провести практическое апробирование разработанных физических основ на примере технологий сварки стальных резервуаров для нефтепродуктов в северном исполнении, наплавки деталей и изделий, металлургического и горно-шахтного оборудования, эксплуатируемых при высоких температурах и в условиях высокого абразивного износа с использованием углеродфторсодержащих флюсов и порошковых проволок.

7. Внедрить результаты диссертационного исследования в учебный процесс в ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет» (СибГИУ).

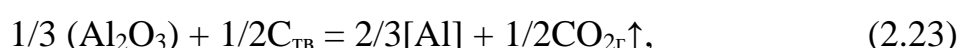
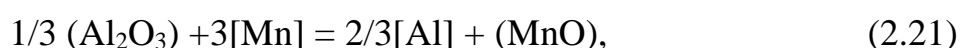
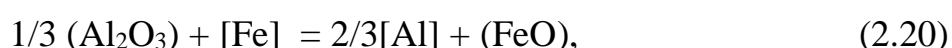
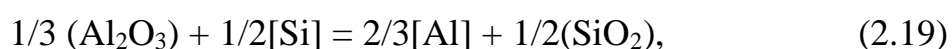
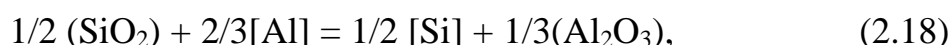
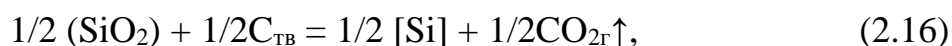
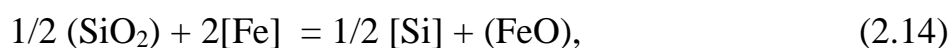
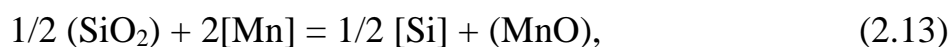
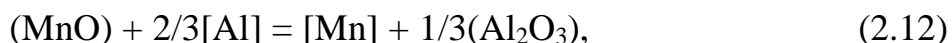
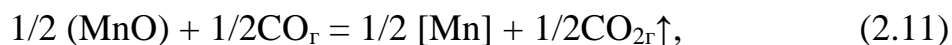
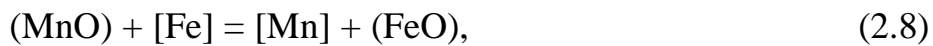
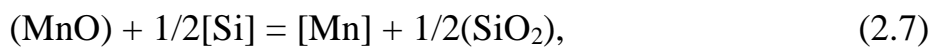
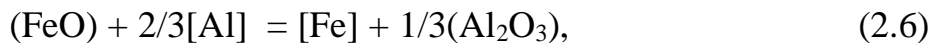
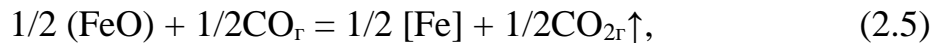
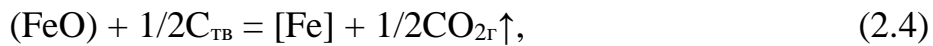
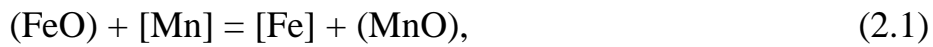
ГЛАВА 2 МЕХАНИЗМЫ И ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДФТОРСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА МАКРО-, МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛА СТАЛЬНЫХ СВАРНЫХ ШВОВ И НАПЛАВЛЕННЫХ СЛОЕВ

Как было отмечено выше, свойства стальных сварных швов, наплавленных слоев электродуговых покрытий в значительной степени зависят от макроструктуры металла. Неметаллические включения, поры и другие нарушения сплошности металла, являясь концентраторами напряжений, приводят к снижению комплекса эксплуатационных свойств деталей и изделий и преждевременному их выводу из эксплуатации. Решающую роль при этом выполняют процессы взаимодействия металлического расплава с газовой атмосферой, происходящие под воздействием высокотемпературной электрической дуги. В таких условиях в зависимости от состава и свойств сварочные флюсы могут оказывать рафинирующий и газозащитный эффекты, обеспечивающие удаление водорода, кислорода, снижение количества неметаллических включений и газовых пор в металле сварных швов и наплавленных слоев. В главе представлены результаты исследования влияния газозащитного и рафинирующего эффектов углеродфторсодержащих флюсовых материалов на макро-, микроструктуру и физико-механические свойства металла сварных швов и наплавленных слоев [131 – 143].

2.1 Теоретическое обоснование газозащитного и рафинирующего эффектов различных углеродфторсодержащих флюсовых материалов

Одним из основных направлений повышения качества макроструктуры и физико-механических свойств металла сварных швов и наплавленные слоев электродуговых покрытий является введение в составы флюсов материалов, выполняющих функцию раскислителей, обеспечивающих удаление кислорода и его соединений из металла. В связи с этим для сравнения восстановительных свойств раскислителей проведена оценка термодинамической веро-

ятности протекания реакций в системе расплав металла шва – оксидный расплав – газ (здесь и далее нижние индексы означают агрегатное состояние – жидкий, твердый, газообразный) [55]:



Термодинамические характеристики в стандартных условиях $[\Delta_r H^\circ(T), \Delta_r S^\circ(T), \Delta_r G^\circ(T)]$, необходимые для оценки вероятности протекания реакций, рассчитаны в среде MS Excel. Использованный метод основан на принципе

максимума энтропии, который, в соответствии со вторым началом термодинамики, справедлив для любой равновесной системы независимо от траектории достижения системой равновесия.

Расчет производился в интервале температур 1600 – 2600 К по термодинамическим свойствам реагентов $[[H^\circ(T)-H^\circ(298,15\text{ К})], S^\circ(T), \Delta_f H^\circ(298,15\text{ К})]$ [55, 144 – 146]. Рассчитанные изменения стандартных энтальпий, энтропий, энергий Гиббса реакций представлены на рис. 2.1.

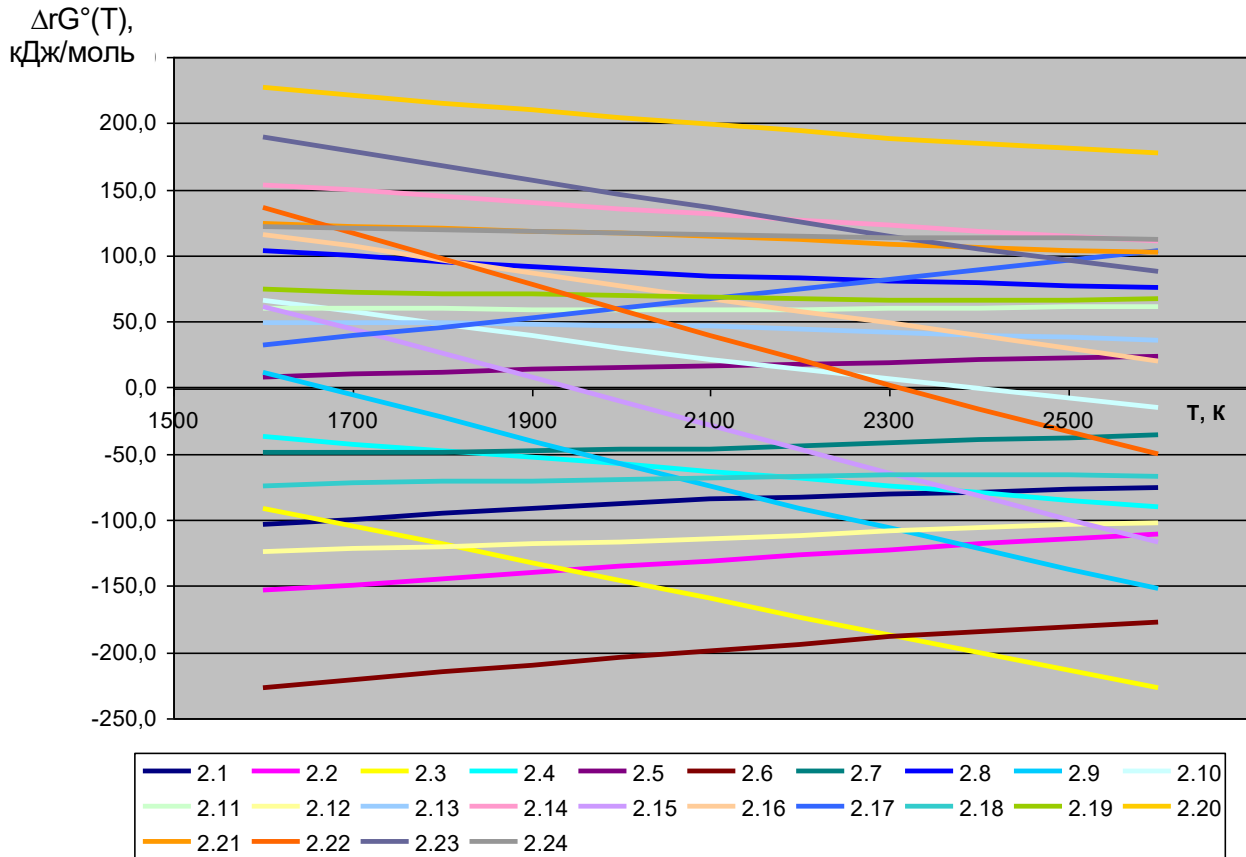


Рисунок 2.1 – Температурные зависимости стандартной энергии Гиббса реакций восстановления FeO, MnO, SiO₂ и Al₂O₃

Анализ полученных результатов показывает, что наиболее высокой восстановительной способностью в системе характеризуются Al, C, Si. Восстановительная способность кремния с ростом температуры уменьшается, а углерода, наоборот, увеличивается. При температурах T выше 1940 К, соответствующих температурному интервалу 1973 – 2133 К автоматической сварки под флюсом [147], восстановительная способность углерода становится выше, чем у кремния. Марганец в качестве восстановителя эффективен

лишь для оксида железа в интервале температуры до 1670 К. При более высоких температурах восстановительная способность углерода больше, чем у марганца [55].

При температуре выше 2300 К в металле шва может образоваться алюминий в результате взаимодействия оксида Al_2O_3 с углеродом (2.22). В этих условиях $\Delta_r G^\circ(22) \approx 0$ и следует ожидать, что константа равновесия реакции:

$$K = \frac{P_{CO}^3 \cdot a_{[Al]}^2}{a_{(Al_2O_3)}}, \quad (2.23)$$

где P_{CO} – равновесное парциальное давление СО в газовой фазе; $a_{[Al]}$ – активность алюминия в жидком металле шва; $a_{(Al_2O_3)}$ – активность оксида алюминия в оксидном расплаве становится близкой к единице. При такой константе равновесия активность алюминия в металле шва, а, следовательно, и его концентрация будут наибольшими для рассматриваемой системы и роль алюминия, как восстановителя может иметь существенное значение. Алюминий является лучшим восстановителем для всех оксидов в системе, однако он может образоваться в металле шва лишь в небольших концентрациях, следовательно, концентрация оксида алюминия, образующегося в этом случае по реакциям (2.6), (2.12), (2.18) будет незначительной.

Проведенный выше термодинамический анализ реакций в системе расплав металла шва – оксидный расплав – газ показывает, что введенный в систему углерод обладает повышенной активностью, вследствие высоких восстановительных свойств при $T = 1950 - 2600$ К способен раскислять металл и восстанавливать оксиды, находящиеся в металле и шлаке с образованием газообразных СО, CO_2 и существенным образом влиять на макроструктуру металла шва посредством снижения общего содержания неметаллических включений [131, 132].

Водород является одной из основных причин трещинообразования в металле сварных швов и наплавленных слоев. Одним из способов удаления водорода является введение в систему расплав металла шва – оксидный рас-

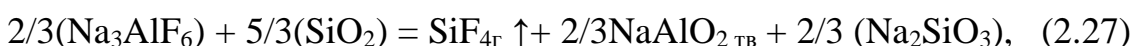
плав – газ фторсодержащих материалов. В результате высокотемпературных взаимодействий в системе образуется газообразный продукт HF, обеспечивающий удаление водорода [148].

Для оценки термодинамической вероятности протекания реакций в изучаемой системе расплав металла шва – оксидный расплав – газ провели сравнительную оценку влияния различных фторсодержащих соединений [55, 133 – 135, 149, 150].

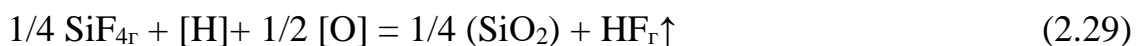
При этом были сделаны допущения, что наряду с водородом, металл содержит растворенный кислород. В качестве вероятных, рассматривали превращения:



А также реакции:



с последующими реакциями удаления водорода с участием SiF_4 :



Термодинамические характеристики в стандартных условиях [$\Delta_r H^\circ(T)$, $\Delta_r S^\circ(T)$, $\Delta_r G^\circ(T)$], необходимые для оценки вероятности протекания реакций рассчитывали известными методами [144]:

$$\Delta_r H^\circ = \sum(n_{\Delta f} H^\circ)_{\text{прод.}} - \sum(n_{\Delta f} H^\circ)_{\text{реак.}} \quad (2.32)$$

$$\Delta_r S^\circ = \sum(n S^\circ)_{\text{прод.}} - \sum(n S^\circ)_{\text{реак.}} \quad (2.33)$$

$$\Delta_r G^\circ_{T=\Delta_r H^\circ} = T \Delta_r S^\circ \quad (2.34)$$

Расчет производился в интервале температур 1700 – 2200 К [16] по термодинамическим свойствам реагентов [$H^\circ(T)$ - $H^\circ(298,15 \text{ К})$], $S^\circ(T)$, $\Delta_f H^\circ(298,15 \text{ К})$] [145, 146, 151]. При этом, в качестве стандартных для веществ – реагентов в интервале 1700 – 2200 К были выбраны состояния:

$\text{Na}_3\text{AlF}_{6\text{ж}}$, $\text{SiO}_{2\text{ж}}$, $\text{SiF}_{4\text{г}}$, $\text{NaAlO}_{2\text{тв}}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_{3\text{ж}}$, $\text{CaF}_{2\text{ж}}$, $\text{CaSiO}_{3\text{тв}}$, $\text{H}_{2\text{г}}$, $\text{SiF}_{2\text{г}}$, $\text{HF}_{\text{г}}$, $\text{O}_{2\text{г}}$, $\text{SiF}_{\text{г}}$, $\text{H}_{\text{г}}$ в соответствии с реальным агрегатным состоянием фаз в изучаемой системе.

Результаты расчетов, температурные зависимости стандартных энергий Гиббса реакций (2.24) – (2.31) приведены на рис. 2.2.

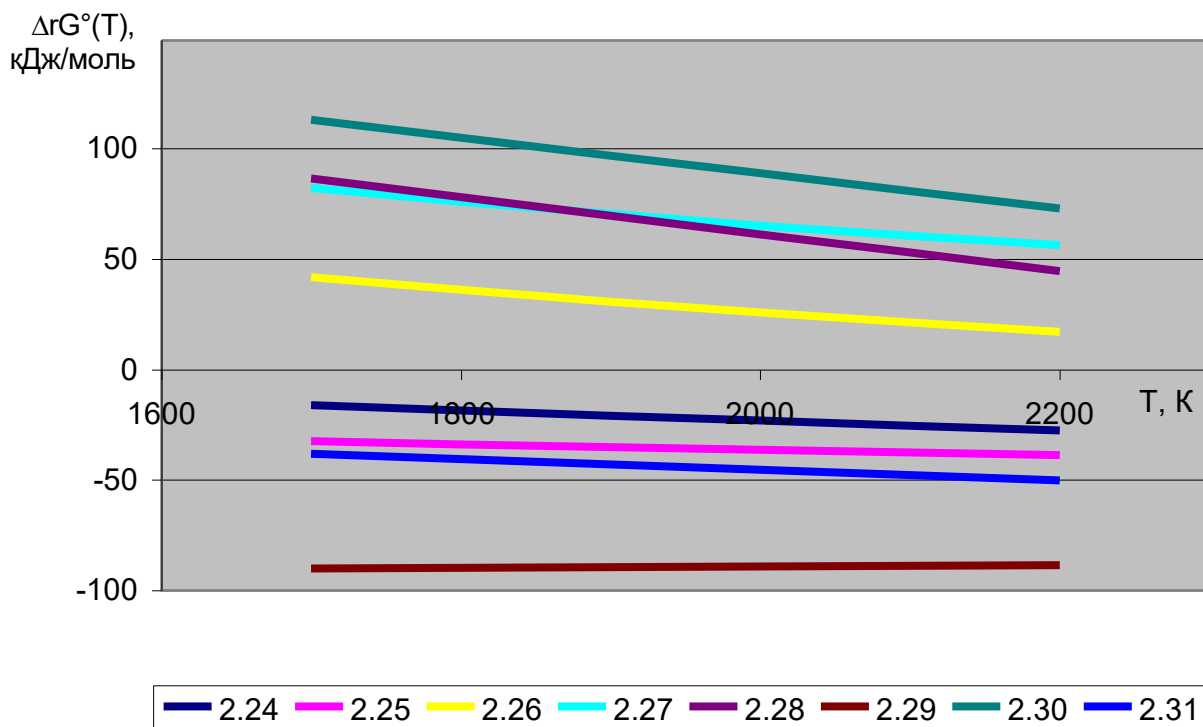


Рисунок 2.2 – Стандартные энергии Гиббса реакций (2.24) – (2.31)

Анализ результатов расчетов показывает, что при прямом взаимодействии фторсодержащих шлаков с водородом и кислородом металла наиболее термодинамически вероятной является реакция 2.25) (удаление водорода с участием криолита), затем реакция (2.24) (удаление водорода с участием флюорита). Реакции (2.26) и (2.27) в стандартных условиях маловероятны: стандартные энергии Гиббса имеют положительные значения, а константы равновесия весьма малы по величине составляют доли единицы. Однако, реакции удаления водорода с участием SiF_4 – (2.29) и (2.31) характеризуются отрицательными значениями стандартной энергии Гиббса и высокими значениями константы равновесия. Соответственно, из возможных путей связывания SiF_4 в системе расплав металла шва – оксидный расплав – газ более вероятными являются процессы с одновременным участием водорода и кислоро-

да (реакция (2.29)), а также взаимодействие только с водородом металла (стандартное состояние: атомарный водород), но с образованием низшего фторида SiF_2 (реакция (2.31)) [55].

Практическим подтверждением возможности протекания реакций с промежуточным фторидом SiF_4 являются данные [16], в которых SiF_4 обнаружен при химическом анализе газовой фазы.

Таким образом, в соответствии с результатами проведенного термодинамического анализа, установлено, что в целях удаления водорода, снижения количества дефектов макроструктуры металла, при электродуговой наплавке и сварке под флюсом, использование в составе фторсодержащих флюсовых материалов соединения криолита (Na_3AlF_6) более целесообразно в сравнении с флюоритом (CaF_2), поскольку его прямое взаимодействие с водородом и кислородом металла более вероятно в стандартных условиях [134, 150].

2.2 Исследование влияния углеродфторсодержащих флюсовых материалов на макро- и микроструктуру металла сварных швов

Для установления влияния газозащитного и рафинирующего эффектов углеродфторсодержащих флюсовых материалов на макроструктуру и свойства металла сварных швов проведена серия экспериментов. Результаты теоретических исследований показали, что удаление водорода целесообразно проводить за счет введения во флюсы соединений типа Na_3AlF_6 , а раскисление осуществлять посредством углерода. В связи с этим в качестве углеродфторсодержащего материала для исследований выбран распространенный техногенный материал, фактически отход производства первичного алюминия, мелкодисперсная пыль электрофильтров алюминиевого производства с химическим составом, масс. %: $\text{Al}_2\text{O}_3 = 21\text{--}46,23$; $\text{F} = 18\text{--}27$; $\text{Na}_2\text{O} = 8\text{--}15$; $\text{K}_2\text{O} = 0,4\text{--}6$; $\text{CaO} = 0,7\text{--}2,3$; $\text{SiO}_2 = 0,5\text{--}2,48$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2,1\text{--}3,27$; $\text{C}_{\text{общ}} = 12,5\text{--}30,2$; $\text{MnO} = 0,07\text{--}0,9$; $\text{MgO} = 0,06\text{--}0,9$; $\text{S} = 0,09\text{--}0,19$; $\text{P} = 0,1\text{--}0,18$.

При проведении лабораторных экспериментов использовали пыль с химическим составом, масс. %: $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3,27$; $\text{MnO} = 0,07$; $\text{CaO} = 1,50$; $\text{SiO}_2 =$

2,48; Al = 24,6; MgO = 0,27; Na = 10,56; K = 0,52; F = 27,06; C = 27,76; S = 0,19; P = 0,11 [55, 152 – 199].

Рентгенофазовый анализ пыли электрофильтров показал, что она содержит двухмерноупорядоченный углерод ($d_{002}=3,47\text{\AA}$, $L_c=45,8\text{\AA}$), рентгено-аморфное вещество, криолит, корунд, хиолит и ряд примесей [163]. После озоления при 700 °С рентгенофазовый анализ не выявил наличия углерода, что свидетельствует о его практически полным выгорании.

В качестве связующего для флюса использовали жидкое стекло с плотностью при температуре 15 – 25 °С 1,30 – 1,55 г/см³; силикатный модуль $[\text{SiO}_2 : (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) \cdot 1,0323] - 2,6 - 3,0$ по ГОСТ 13078-81.

В экспериментах использовали флюс-добавку, примешиваемую к флюсам АН-348, АН-60, АН-67 приведенные по ГОСТ Р 52222-2004 в различных соотношениях. В результате смешения добавки с флюсами АН-348, АН-60, АН-67 получены следующие составы смесей флюсов (табл. 2.1). Введение добавки во флюсы АН-348, АН-60, АН-67 приводит к росту содержания Fe_2O_3 , Na_2O , F, C, S, при этом уменьшилось содержание MnO, SiO_2 во флюсе АН-348, в остальных флюсах осталось на том же уровне, содержание CaO не изменилось.

Химический состав шлаковой корки формирующейся в процессе воздействия электрической дуги приведен в табл. 2.2, химический состав металла сварных швов приведен в табл. 2.3. Анализ содержания углерода в образцах показал, что применение добавки приводит к некоторому науглероживающему эффекту и незначительному повышению содержания углерода в металле сварного шва. При этом введение добавки во флюсы в количестве 1 – 6 % обеспечивает концентрацию углерода, соответствующую концентрации в исходном металле. При сварке под флюсами АН-348, АН-60, АН-67 содержание углерода в металле сварного шва меньше, чем в основном металле вследствие применения сварочной проволоки с более низким содержанием углерода. Таким образом, с точки зрения изменения содержания углерода в сварном шве рациональной является присадка добавки в количестве до 6 %.

Таблица 2.1 – Химический состав флюсов с различным содержанием углеродфторсодержащей добавки

% добавки	Содержание элементов и соединений, %											
	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	F	S	P	C
АН-348												
1	2,58	30,11	8,27	44,36	5,43	2,48	1,99	1,44	2,55	0,09	0,19	0,14
3	2,61	29,89	8,26	43,33	5,88	2,33	2,02	1,38	3,00	0,14	0,17	0,42
5	2,07	28,18	7,87	40,57	7,47	2,16	3,33	1,29	5,31	0,29	0,17	0,69
7	2,43	28,51	8,07	40,60	7,68	2,17	2,91	1,26	5,16	0,31	0,16	0,97
10	2,74	26,33	7,46	35,32	9,95	1,89	4,10	1,22	8,22	0,52	0,14	1,38
АН-60												
2	0,54	36,74	9,85	41,00	2,68	1,30	0,64	0,58	4,73	0,08	0,02	0,28
4	0,67	36,35	9,73	41,91	3,32	1,34	1,05	0,58	6,15	0,11	0,02	0,56
6	0,96	35,71	9,53	42,27	5,28	1,31	2,16	0,58	7,39	0,25	0,02	0,83
8	1,35	35,41	9,41	42,85	5,58	1,31	2,39	0,57	8,50	0,27	0,03	1,11
АН-67												
2	0,76	14,95	17,22	14,74	34,69	1,51	1,48	0,44	8,72	0,09	0,02	0,26
4	0,71	14,50	16,30	14,68	32,70	1,38	2,10	0,45	9,28	0,18	0,02	0,56
6	0,81	14,44	16,20	15,44	32,63	1,36	2,52	0,43	9,44	0,23	0,02	0,83
8	0,94	14,33	16,03	15,81	32,93	1,35	2,87	0,44	9,76	0,26	0,02	1,10

Таблица 2.2 – Химический состав шлаковых корок, формирующихся при сварке под флюсами с различным количеством углеродфторсодержащей добавки

% добав- ки	Содержание элементов и соединений, %											
	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	F	S	P	C
АН-348												
1	3,88	30,26	8,26	45,45	5,29	2,68	1,00	1,44	1,78	0,05	0,11	0,15
3	3,98	30,16	8,27	44,67	5,72	2,58	1,12	1,41	1,9	0,07	0,11	0,37
5	3,82	29,44	7,96	44,44	6,36	2,66	1,28	1,4	2,25	0,11	0,09	0,67
7	4,77	29,22	8,14	43,42	6,71	2,54	1,34	1,35	2,28	0,14	0,10	0,93
10	4,68	29,05	7,86	42,64	7,05	2,58	1,32	1,33	2,35	0,19	0,10	1,33
АН-60												
2	2,81	36,53	10,16	44,4	2,73	1,46	0,42	0,6	4,58	0,05	0,01	0,29
4	2,69	36,24	10,29	45,8	3,77	1,53	0,84	0,62	6,69	0,09	0,02	0,56
6	2,92	36,15	10,27	45,85	3,67	1,54	0,8	0,62	7,01	0,10	0,02	0,83
8	2,89	35,82	10,26	45,63	4,07	1,53	0,96	0,62	8,10	0,11	0,01	1,09
АН-67												
2	2,19	13,52	16,89	14,33	30,58	1,28	0,5	0,41	7,77	0,03	0,01	0,28
4	2,43	13,43	16,93	15,95	32,46	1,32	1,31	0,42	9,28	0,05	0,01	0,53
6	2,51	13,03	16,72	15,37	32,33	1,3	1,3	0,41	9,24	0,07	0,01	0,82
8	2,51	13,11	16,33	15,4	31,64	1,27	1,27	0,39	9,06	0,09	0,01	1,08

Таблица 2.3 – Химический состав металла сварных швов

% добавки	Содержание элементов, %					
	C	S	P	Si	Mn	Al
АН-348						
Основной металл (09Г2С)	0,10	0,016	0,013	0,48	1,37	0,053
0	0,08	0,016	0,013	0,54	1,35	0,052
1	0,08	0,017	0,015	0,49	1,37	0,037
3	0,14	0,017	0,013	0,47	1,38	0,034
5	0,12	0,019	0,012	0,51	1,42	0,038
7	0,14	0,018	0,014	0,55	1,46	0,044
10	0,16	0,019	0,015	0,48	1,40	0,035
АН-60						
Основной металл (09Г2С)	0,09	0,015	0,014	0,62	1,51	0,041
0	0,07	0,015	0,013	0,53	1,33	0,014
2	0,08	0,016	0,014	0,59	1,55	0,016
4	0,09	0,012	0,015	0,60	1,5	0,018
6	0,09	0,018	0,013	0,63	1,59	0,021
8	0,11	0,019	0,013	0,65	1,69	0,025
АН-67						
Основной металл (09Г2С)	0,11	0,01	0,01	0,8	0,60	0,043
0	0,09	0,011	0,011	0,55	1,01	0,034
2	0,10	0,012	0,011	0,50	0,88	0,029
4	0,11	0,013	0,014	0,56	0,94	0,031
6	0,11	0,014	0,012	0,50	0,90	0,028
8	0,11	0,015	0,013	0,52	0,98	0,026

Микроструктуры металла сварных швов приведены на рис. 2.3 – 2.11.

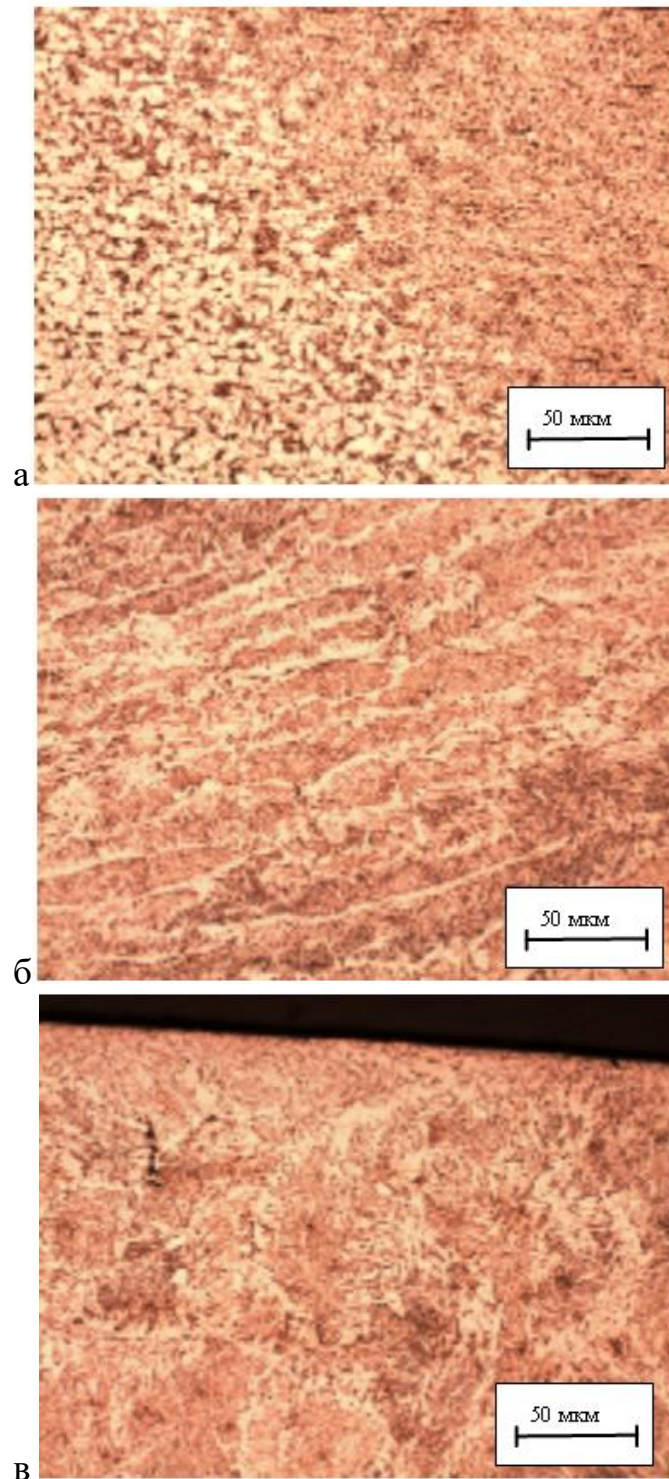


Рисунок 2.3 – Микроструктура металла при сварке под флюсом АН-348: мелкозернистая зона термического влияния (а); вытянутые в направлении отвода тепла ферритные зерна (б); зерна полигонального феррита в зоне сварного шва (в)

Металлографические исследования структуры металла в зоне сварных швов проводили с помощью оптического микроскопа OLYMPUS GX-51 в светлом поле в диапазоне увеличений 100 – 500 крат. На микрошлифах без травления проводили анализ на наличие неметаллических включений в металле сварного шва согласно ГОСТ 1778 – 70. Для исследования микроструктуры стали поверхности шлифов подвергали травлению в 4 %-ном растворе азотной кислоты. Величину зерна определяли по ГОСТ 5639 – 82.

Металлографический анализ (рис. 2.3, 2.4) показал, что структура основного металла всех проб сварных швов, выполненных с применением флюса АН-348, как базового, представляет собой зернистый феррит и пластинчатый перлит (4-5 мкм). Переходная зона от основного металла к наплавленному обладает мелкозернистой феррито-перлитной структурой, образовавшаяся в результате рекристаллизации при нагреве в процессе сварки. Размер равноосных зерен феррита составляет 1 – 2 мкм. В структуре наплавленного металла феррит присутствует в виде неравноосных зерен, вытянутых в направлении отвода тепла. Заметен переход от равномерной феррито-перлитной к видманштеттовой структуре, характеризующейся игольчатой формой феррита. При этом в данном случае размер зерен феррита гораздо выше по сравнению с переходной зоной. В зоне сварного шва наблюдаются крупные обособленные зерна полигонального феррита [55].

Результаты анализа микроструктур (рис. 2.4) свидетельствуют о том, что введение углеродфторсодержащей добавки в количестве 1, 3, 5, 7 и 10 % не оказывает влияние на размер и морфологию структурных составляющих. В данном случае также для переходной зоны характерна мелкозернистая феррито-перлитная структура с равноосными зернами феррита, для наплавленного металла – структура с вытянутыми зернами феррита, а для сварного шва – структура с зернами полигонального феррита значительного размера.

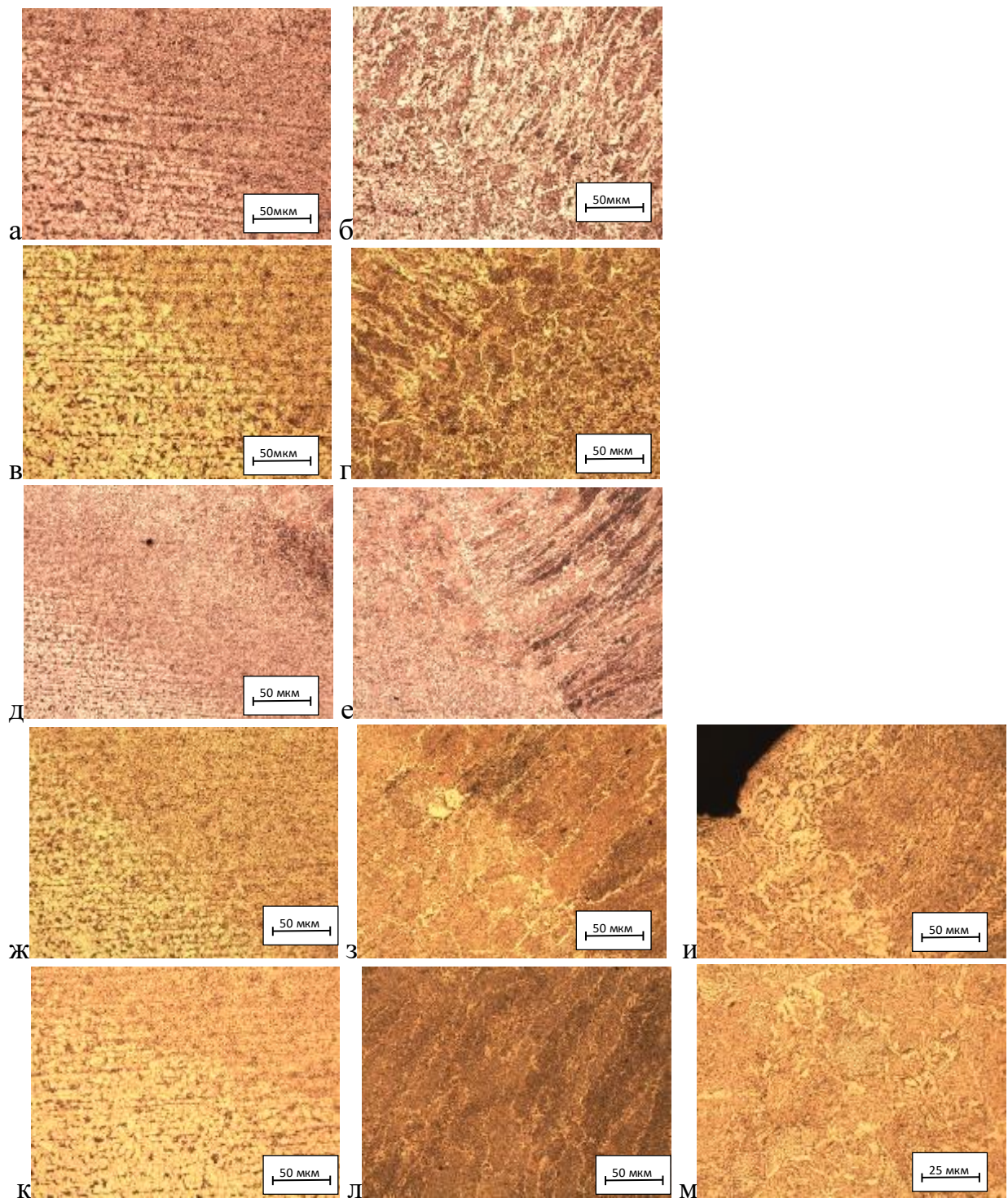


Рисунок 2.4 – Микроструктура металла сварного шва при сварке под флюсом АН-348: +1 % добавки углеродфторсодержащего материала (а, б), +3 % (в, г), +5 % (д, е), +7 % (ж, з, и), +10 % (к, л, м), мелкозернистая зона термического влияния (а, в, д, ж, к), вытянутые в направлении отвода тепла ферритные зерна (б, г, е, з, л), зерна полигонального феррита в зоне сварного шва (и, к)

В результате металлографического анализа проб при сварке с применением флюса АН-60, как базового, и с добавками углеродфторсодержащего материала в количестве от 1 до 10% установлено, что основной металл имеет феррито-перлитную структуру с равновесными зернами феррита и перлитом в стыках ферритных зерен (рис. 2.5 – 2.9). Структура металла удовлетворительная. Величина зерна по шкале зернистости согласно ГОСТ 5639-82 соответствует №7 и №8. Для переходной зоны от основного металла к наплавленному характерна мелкозернистая структура, образовавшаяся в результате рекристаллизации при нагреве в процессе сварки.

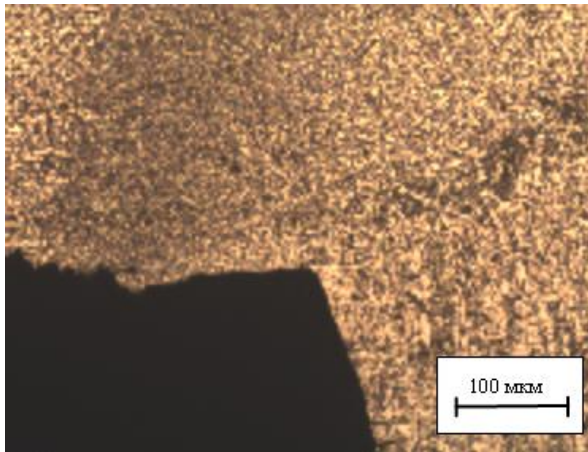
В зоне сварного шва в структуре присутствуют вытянутые в направлении отвода тепла зерна феррита. Для данной зоны также характерна видманшtedтова структура с тонкими иглами, отходящими от ферритной сетки.

Установлено, что введение в флюс АН-60 углеродфторсодержащей добавки в количестве 2, 4, 6 и 8 % не приводит к изменениям микроструктуры металла и не оказывает влияние на размер зерна.

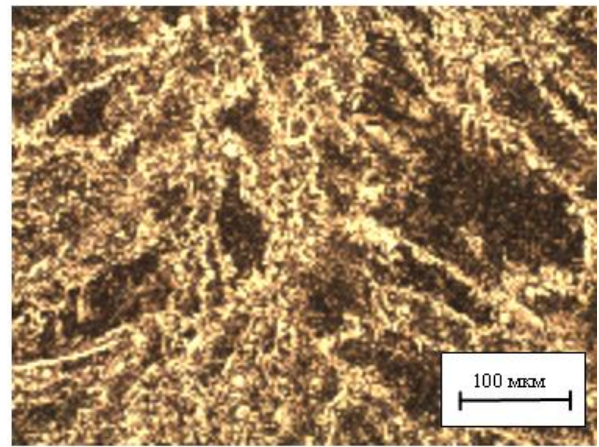
Структура основного металла сварного шва, полученного с применением флюса АН-67 представляет собой равноосные зерна феррита и перлит в стыках ферритных зерен (рис. 2.10, 2.11).

Структура металла удовлетворительная. Величина зерна по шкале зернистости согласно ГОСТ 5639-82 соответствует №7 и №8. В переходной зоне от основного металла к наплавленному наблюдается мелкозернистая феррито-перлитная структура. В зоне сварного шва наблюдается неравноосные зерна феррита, вытянутые в направлении отвода тепла.

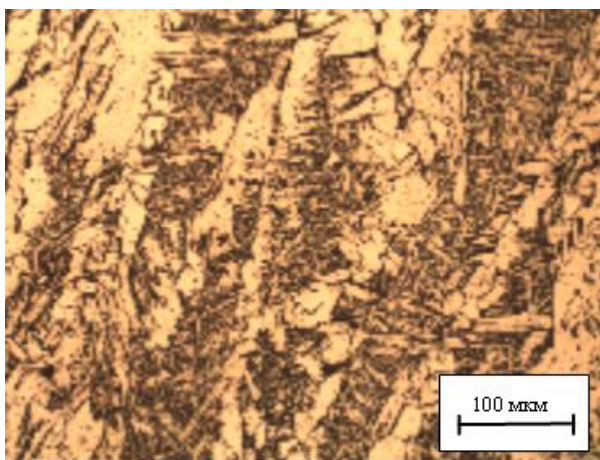
В структуре наплавленного металла феррит присутствует в виде неравноосных зерен, вытянутых в направлении отвода тепла. В данном случае наблюдается видманшtedтова структура с ферритом игольчатой формы.



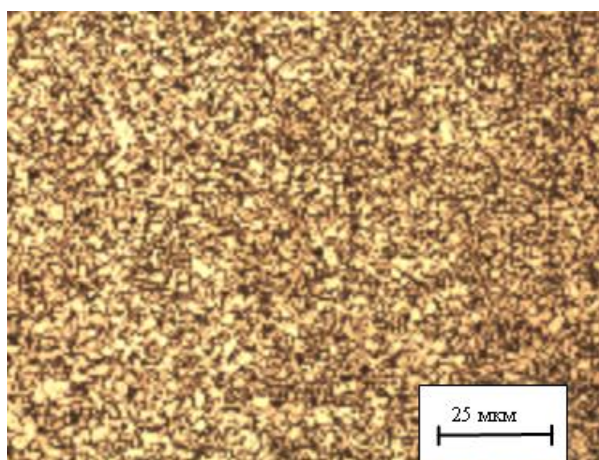
а



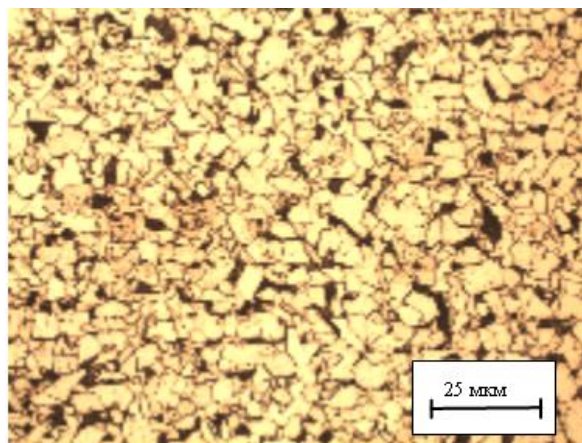
б



в



г



д

Рисунок 2.5 – Микроструктура металла сварного шва при сварке под флюсом АН-60 без добавки: вблизи поверхности, в зоне шва (а, б); в зоне шва, в переходной мелкокристаллической зоне, равновесная структура основного металла (в, г, д)

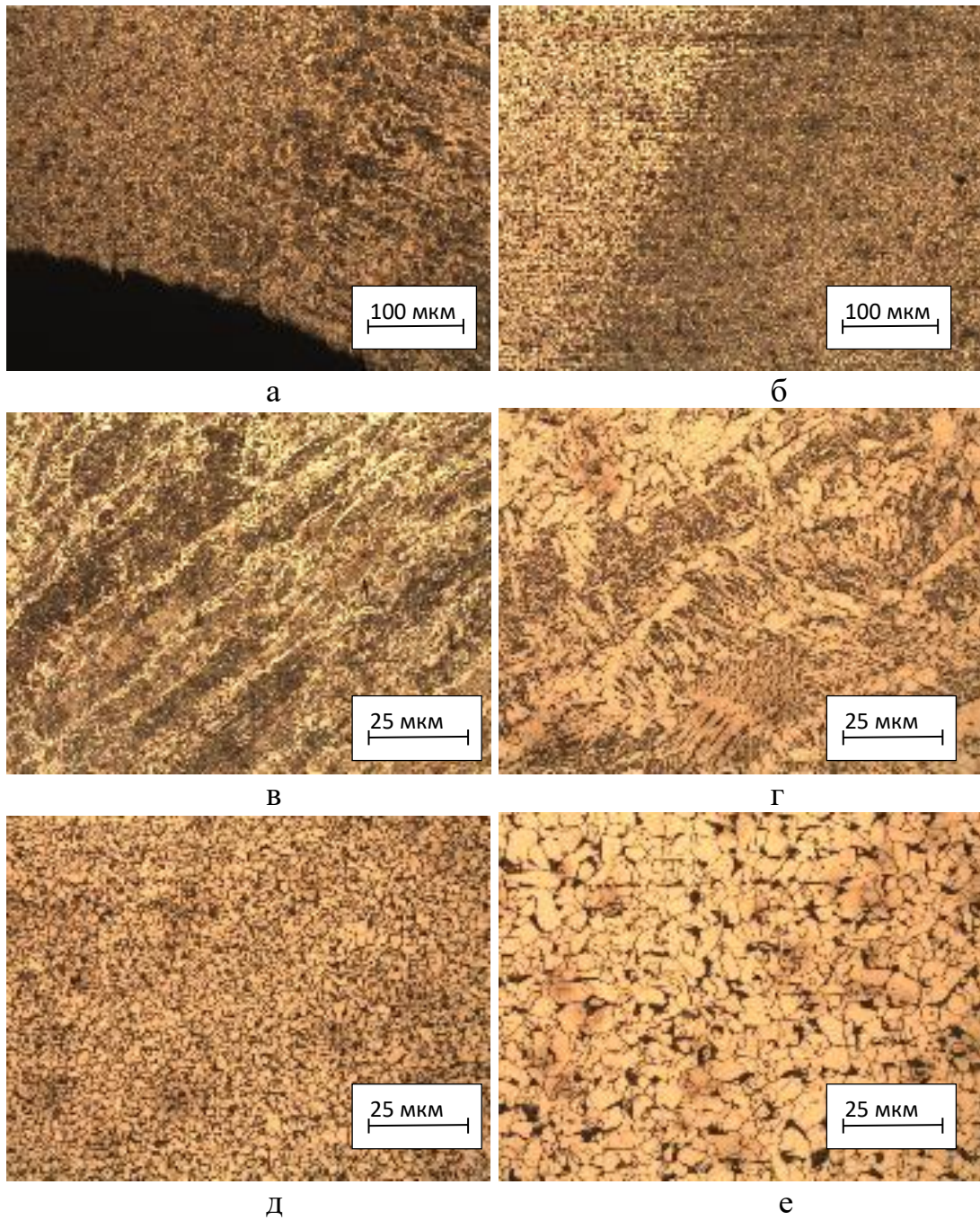


Рисунок 2.6 – Микроструктура металла сварного шва при сварке под флюсом АН-60 +2 % добавки углеродфторсодержащего материала: вблизи поверхности, в зоне шва (а, б, в); в зоне шва, в переходной мелкокристаллической зоне, равновесная структура основного металла (г, д, е)

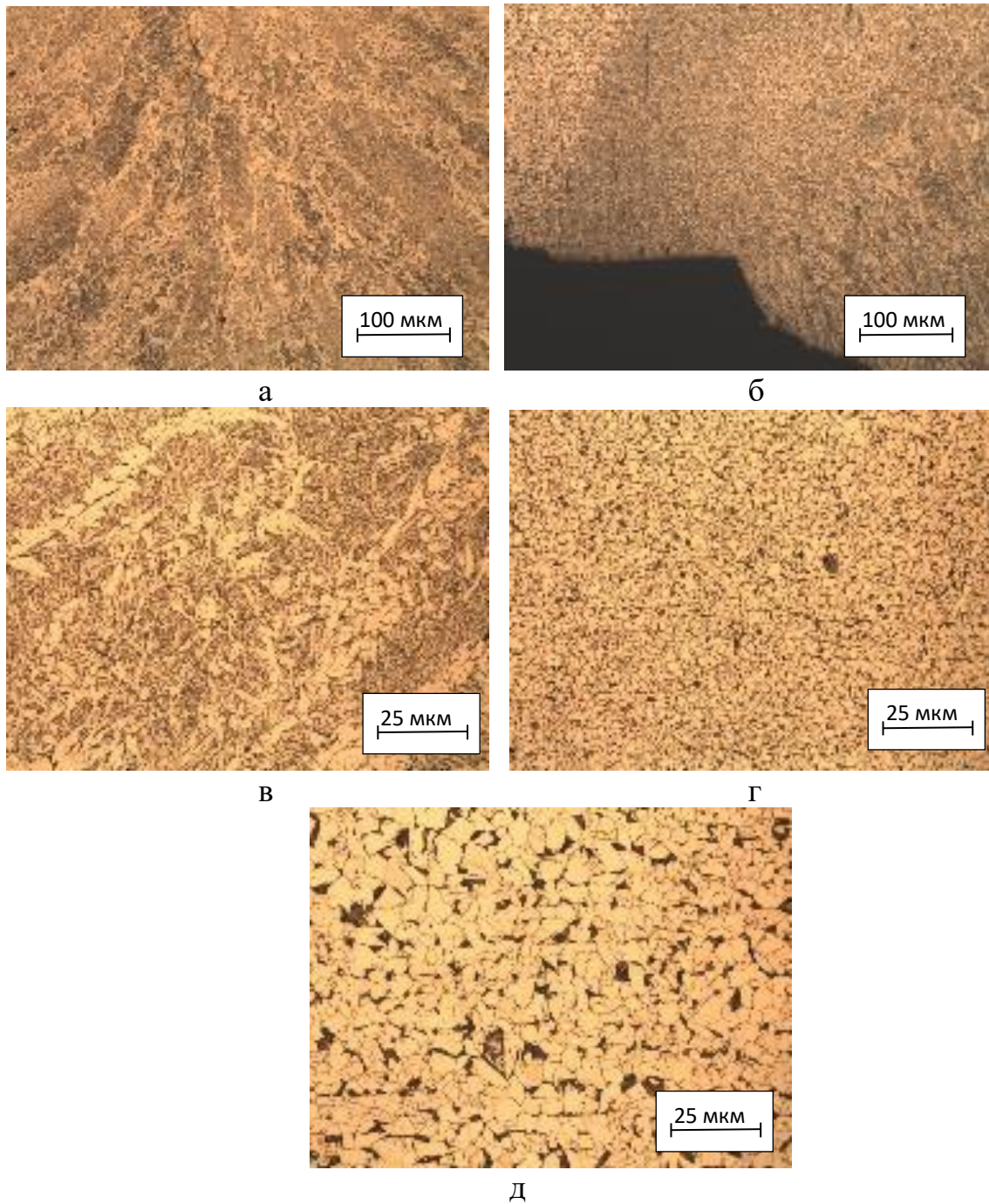


Рисунок 2.7 – Микроструктура металла сварного шва при сварке под флюсом АН-60 +4 % добавки углеродфторсодержащего материала: вблизи поверхности, в зоне шва (а, б); в зоне шва, в переходной мелкокристаллической зоне, равновесная структура основного металла (в, г, д)

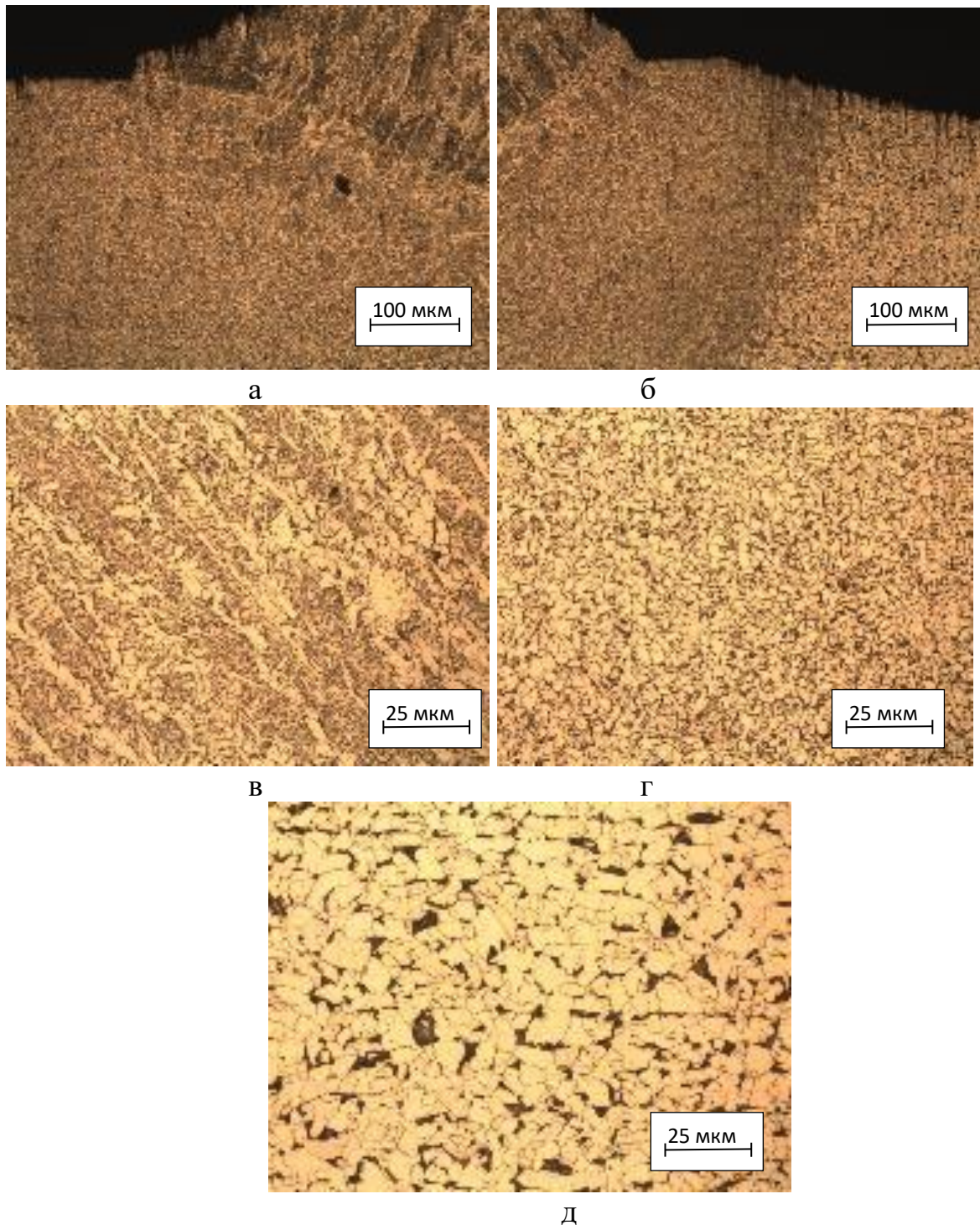
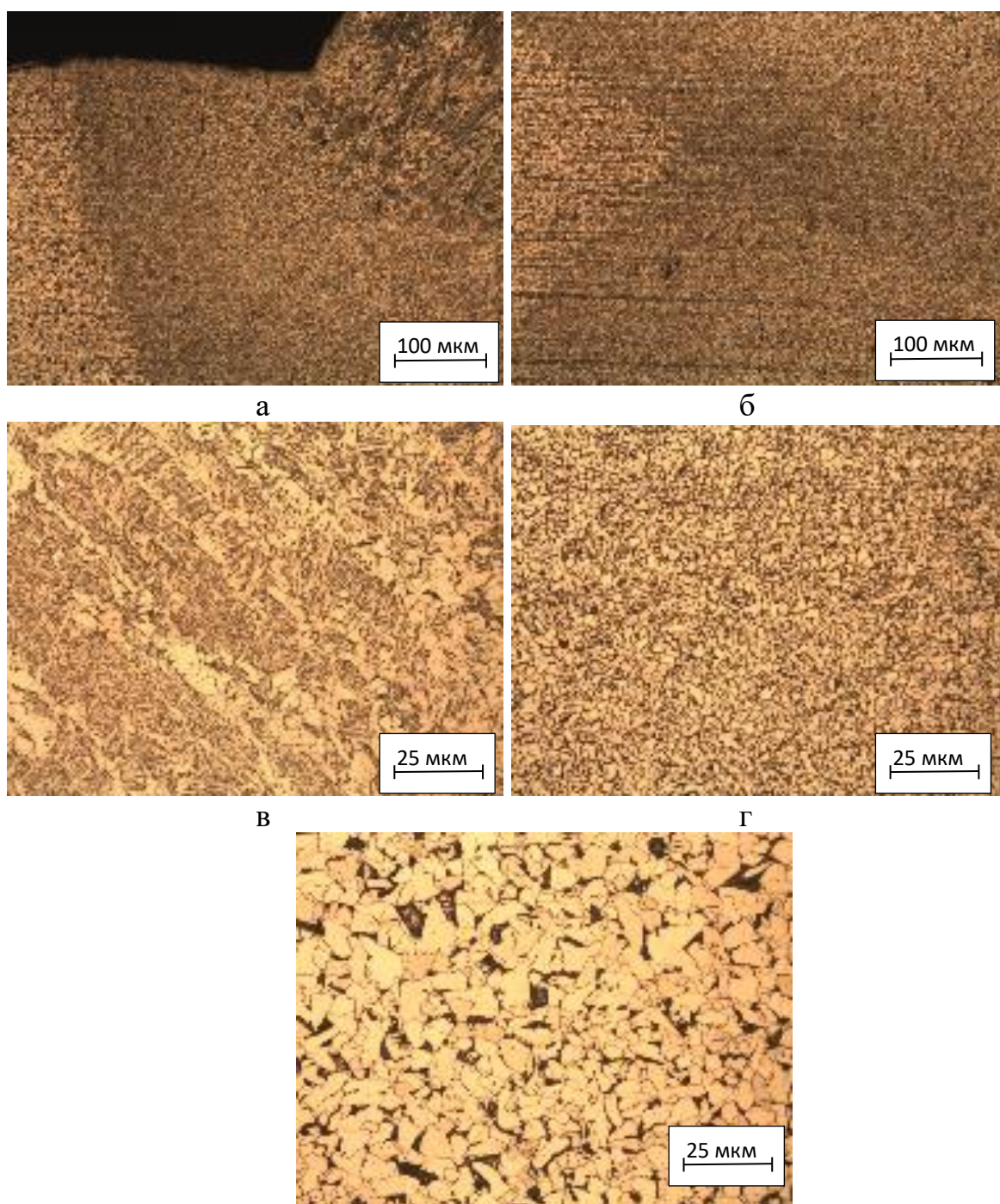


Рисунок 2.8 – Микроструктура металла сварного шва при сварке под флюсом АН-60 +6 % добавки углеродфторсодержащего материала: вблизи поверхности, в зоне шва (а, б); в зоне шва, в переходной мелкокристаллической зоне, равновесная структура основного металла (в, г, д)



Д

Рисунок 2.9 – Микроструктура металла сварного шва при сварке под флюсом АН-60 +8 % добавки углеродфторсодержащего материала: вблизи поверхности, в зоне шва (а, б); в зоне шва, в переходной мелкокристаллической зоне, равновесная структура основного металла (в, г, д)

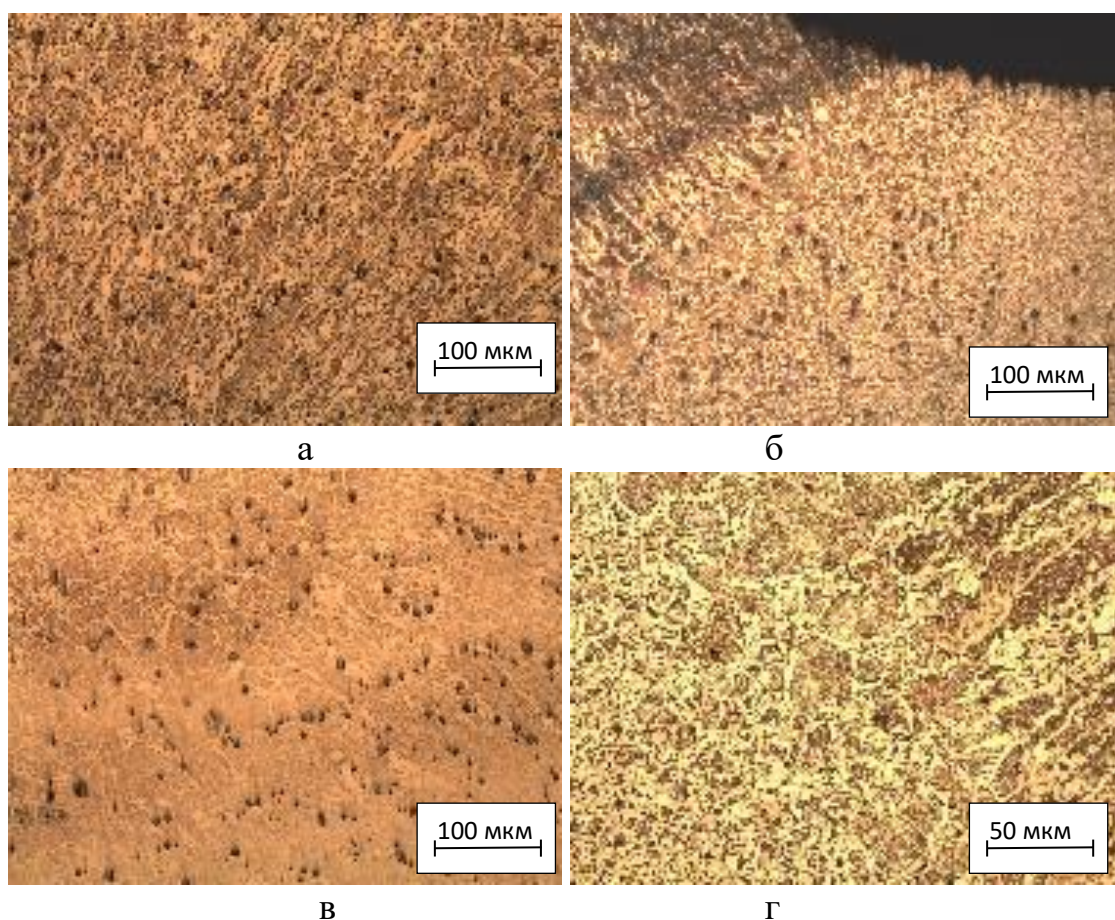


Рисунок 2.10 – Микроструктура металла сварного шва при сварке под флюсом АН-67 без добавки: вблизи поверхности, в зоне шва (а, б, в); в зоне шва (г)

Установлено, что введение 2, 4, 6 и 8 % углеродфторсодержащей добавки в флюс АН-67 не оказывает влияние на размер и форму структурных составляющих, а также на размер зерна.

Анализ результатов металлографических исследований показывает, что введение углеродфторсодержащей добавки во флюсы АН-348, АН-60, АН-67 в исследуемых пределах не оказывает влияние на размер и форму структурных составляющих, а также на размер зерна [55].

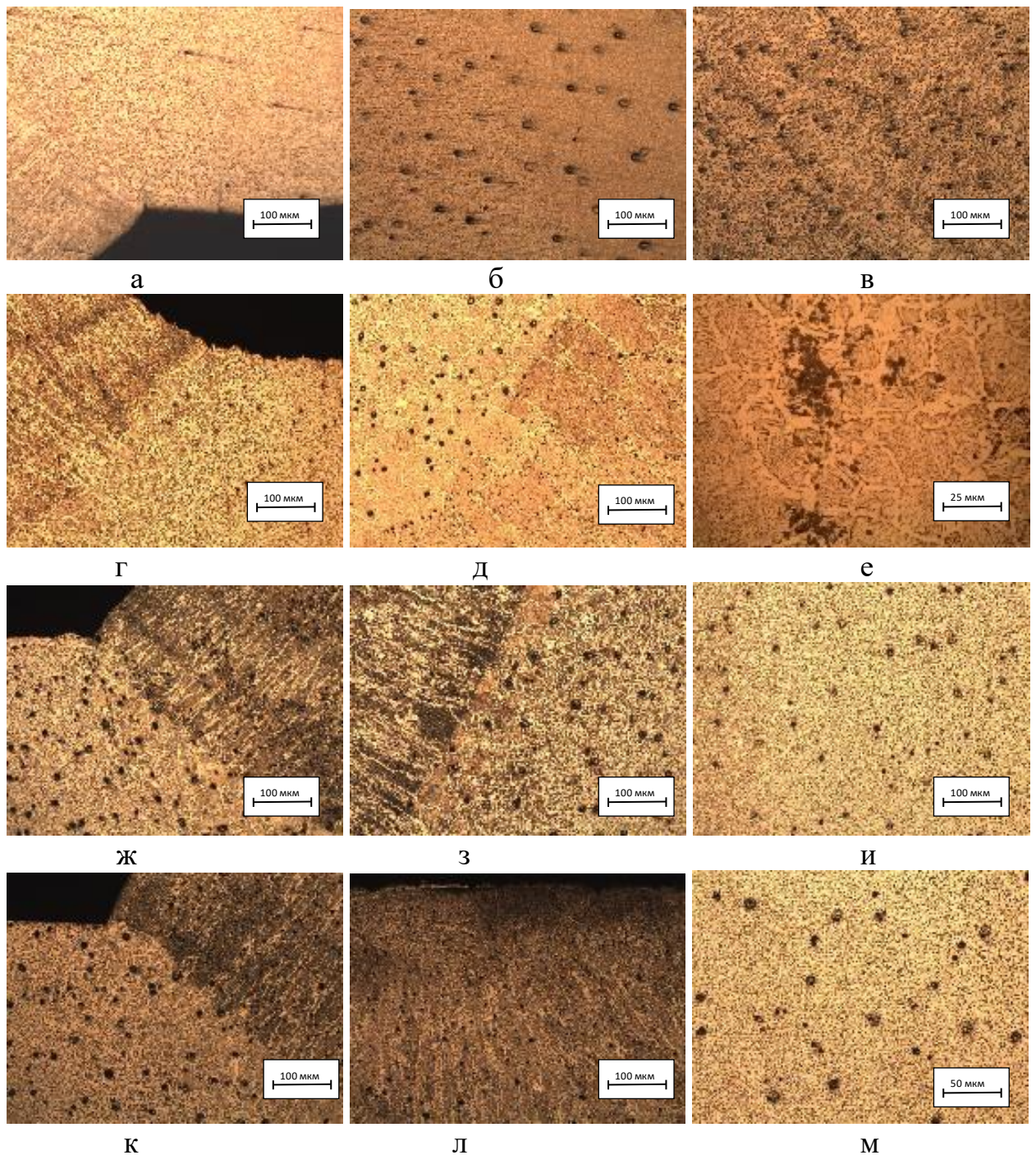


Рисунок 2.11 – Микроструктура металла сварного шва при сварке под флюсом АН-67: +2 % добавки углеродфторсодержащего материала (а, б, в), +4 % (г, д, е), +6 % (ж, з, и), +8 % (к, л, м), вблизи поверхности, в зоне шва (а, б, г, д, ж, з, к, л), равновесная структура основного металла (в, е, и, м)

Результаты исследования макро- и макроструктуры металла сварных швов на наличие неметаллических включений представлены на рис. 2.12 – 2.48.

В приповерхностной части сварного шва под флюсом АН-348 без добавки наблюдается значительное количество темных непрозрачных неметаллических включений неправильной формы (частиц шлаков экзогенного происхождения) (рисунок 3.27).

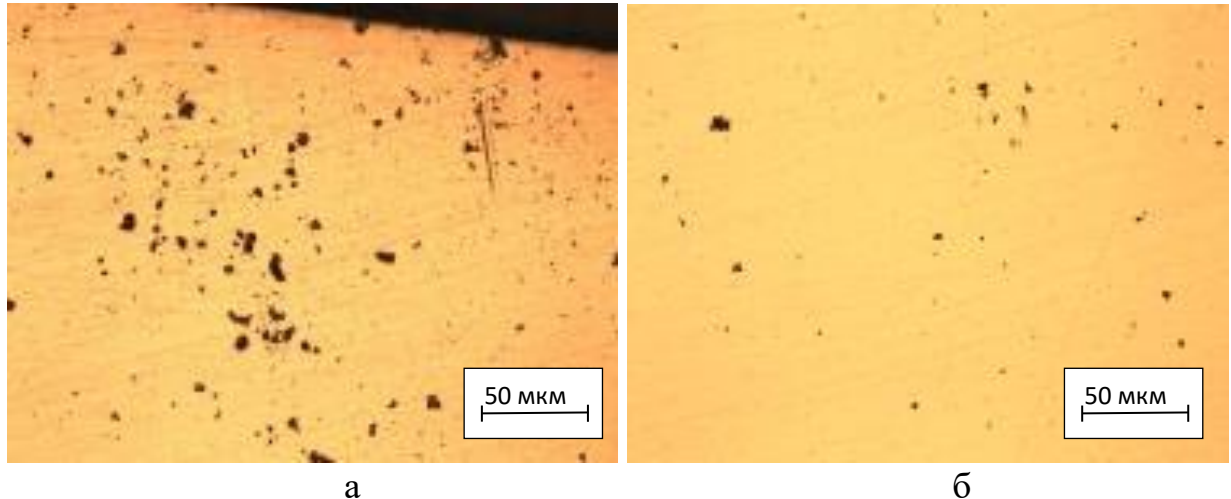


Рисунок 2.12 – Шлаковые частицы в поверхностной зоне сварного шва: вблизи поверхности (а), в зоне шва (б)

В структуре металла сварного шва присутствует значительное количество вытянутых непрозрачных сульфидных включений серого цвета Fe_2S и MnS , а также гетерогенных оксисульфидов с подложкой из кристаллов Al_2O_3 и оболочкой сульфидов (рис. 2.13). Также обнаружены крупные темные шлаковые включения неправильной формы (рис. 2.14) и группы зеленоватых прозрачных глобулярных включений (рис. 2.15).

В поверхностной части пробы флюс АН-348+1 % добавки наблюдается небольшое количество неметаллических включений шлакового происхождения (рис. 2.16 а). В области сварного шва присутствуют протяженные сульфиды и оксисульфиды (рисунок 2.16 б, в). Наблюдаются частицы корунда (рисунок 2.17). В области сварного шва флюс АН-348+3 % добавки практически отсутствуют неметаллические включения, встречаются цепочки сульфидов (рисунок 3.35).

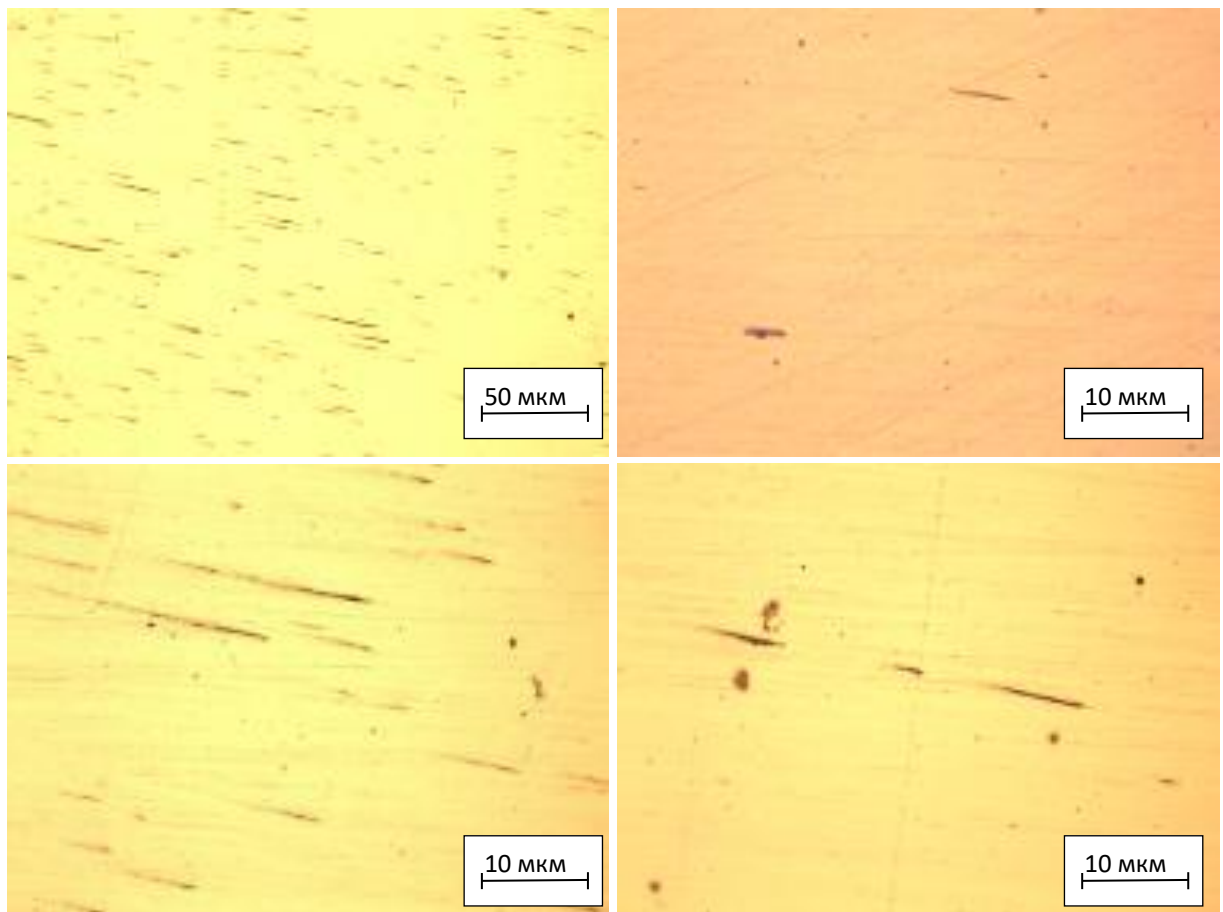


Рисунок 2.13 – Сульфидные и оксисульфидные включения в сварном шве

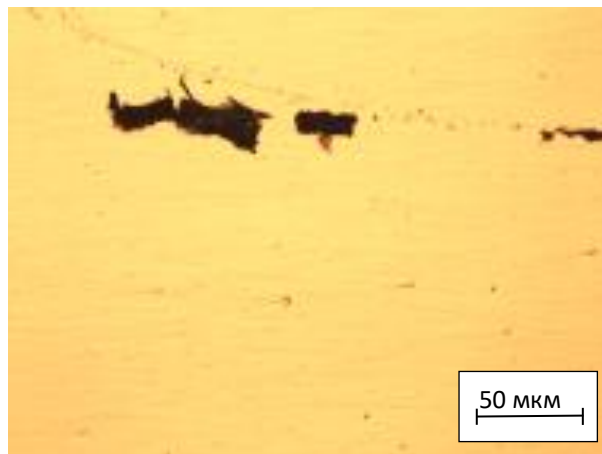


Рисунок 2.14 – Шлаковые включения в сварном шве

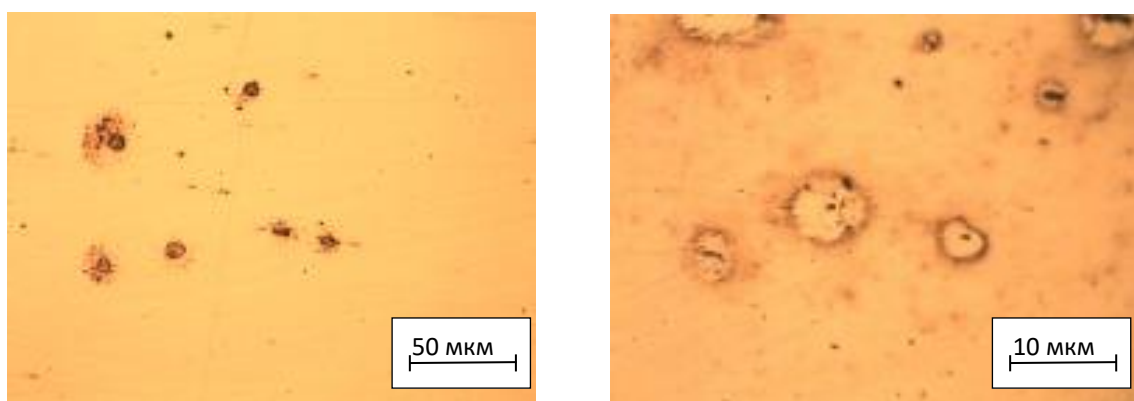


Рисунок 2.15 – Глобулярные гетерогенные включения

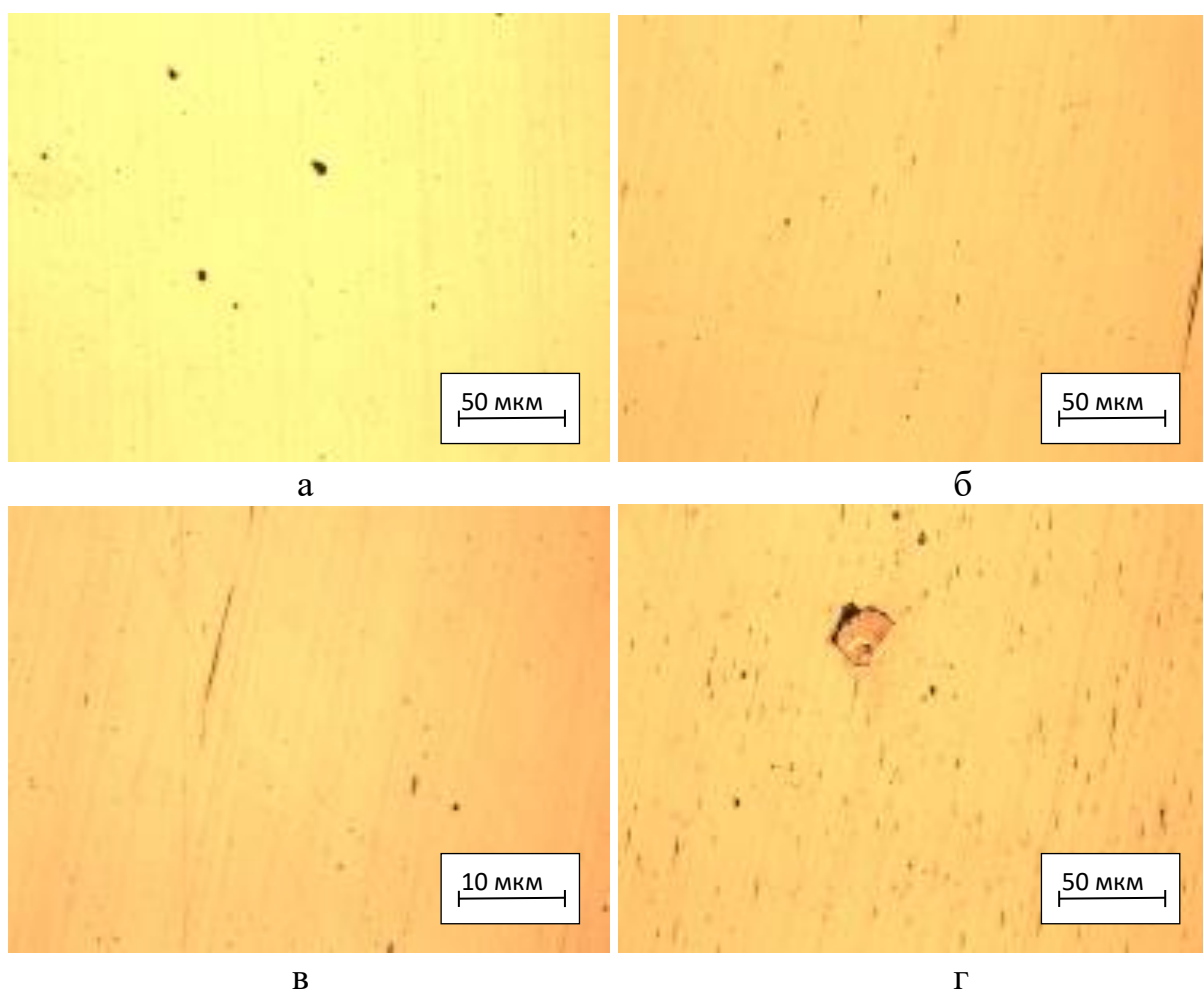


Рисунок 2.16 – Неметаллические включения: частицы шлаков в поверхностной зоне металла сварного шва (а), сульфидные и оксисульфидные включения в металле сварного шва (б, в), правильной формы экзогенного происхождения (г)

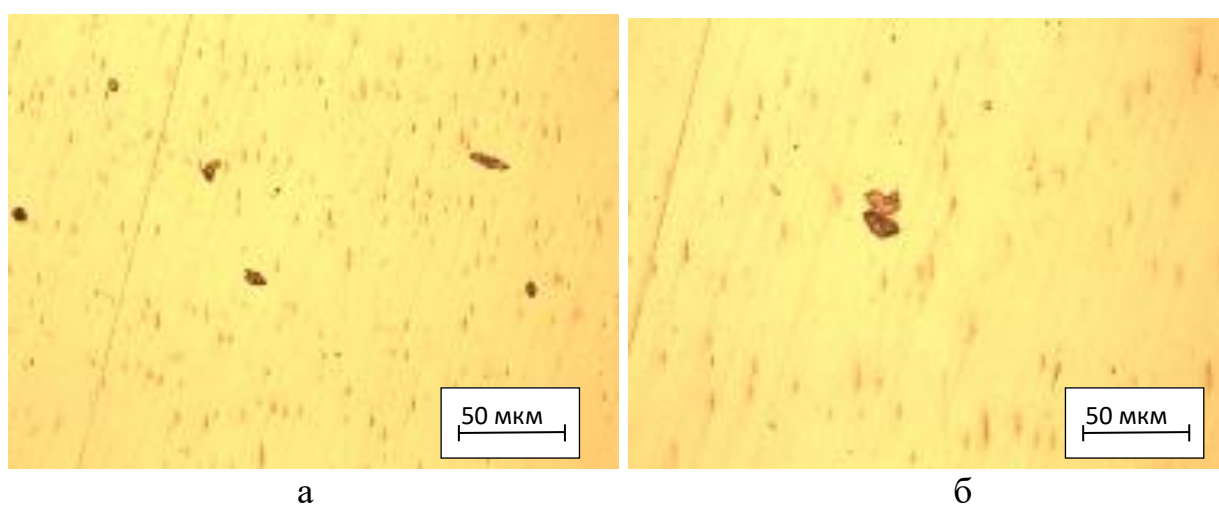


Рисунок 2.17 – Частицы корунда

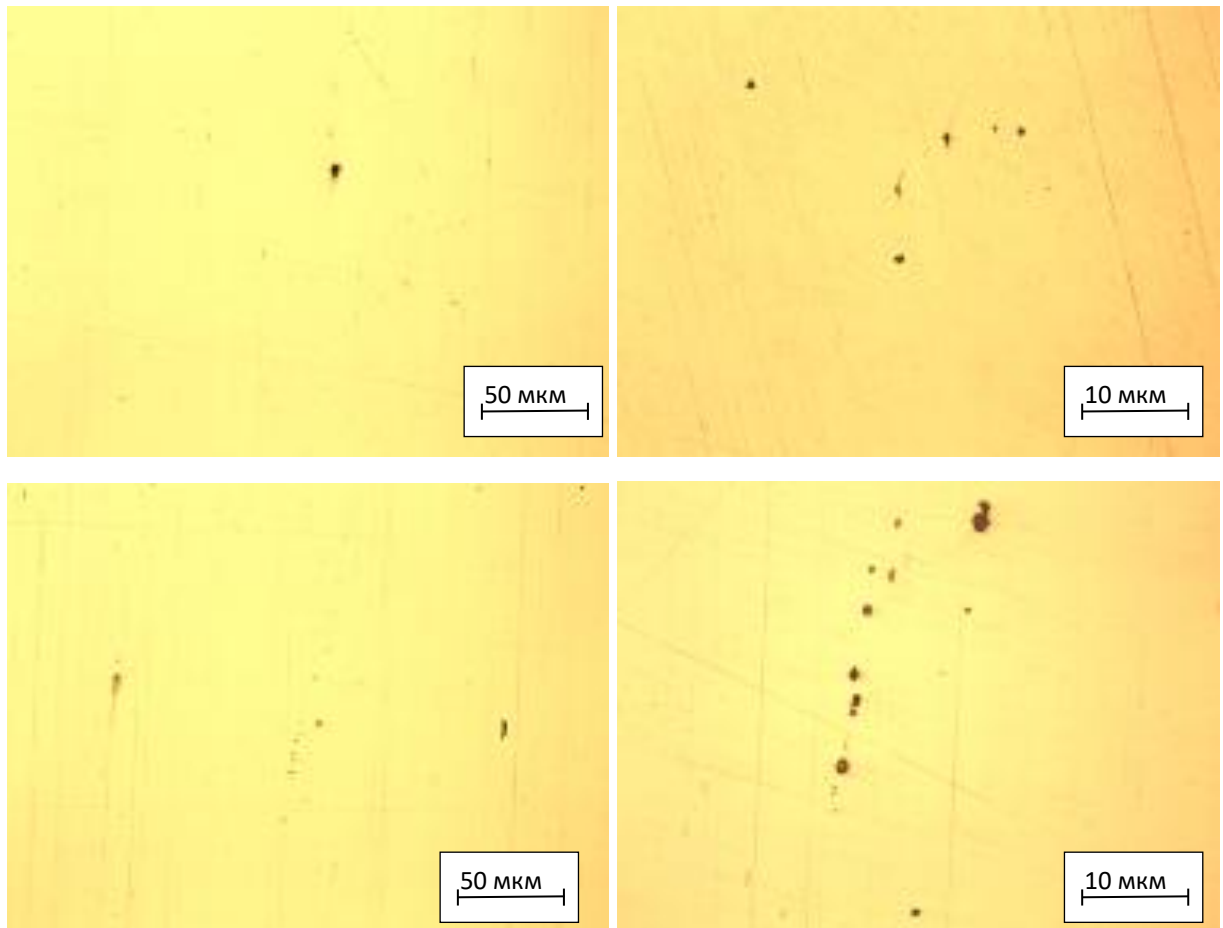


Рисунок 2.18 – Сульфидные включения в области сварного шва

В поверхностных слоях металла сварного шва, полученного с использованием флюса АН-348 с 5 % добавкой углеродфторсодержащего материала наблюдаются мелкодисперсные оксидные и сульфидные включения (рис. 2.19).

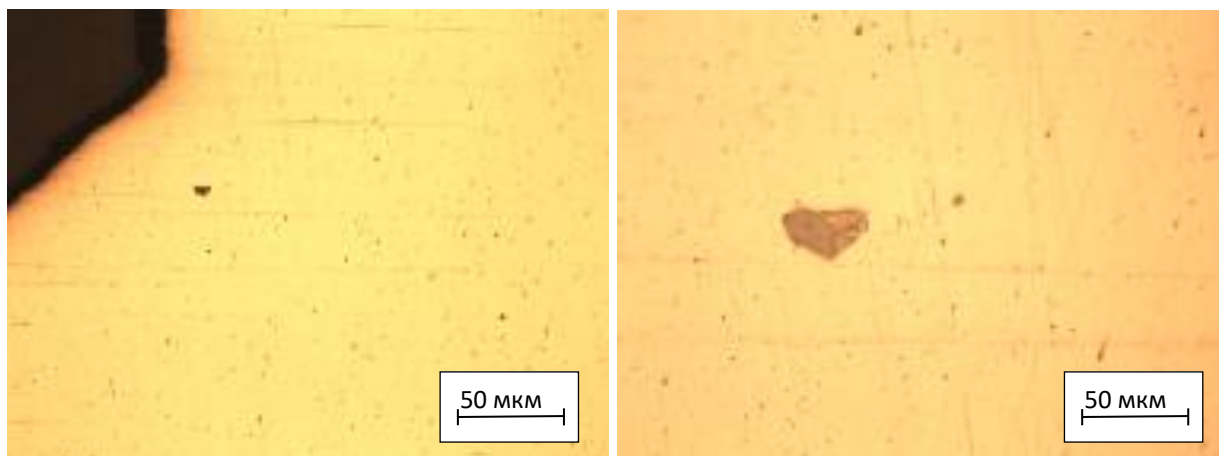


Рисунок 2.19 – Мелкодисперсные оксидные и сульфидные включения в поверхностных слоях металла сварного шва, полученного с использованием флюса АН-348 с 5 % добавкой углеродфторсодержащего материала

В металле сварного шва присутствуют вытянутые частицы сульфидов и оксисульфидов и шлаковые частицы (рис. 2.20).

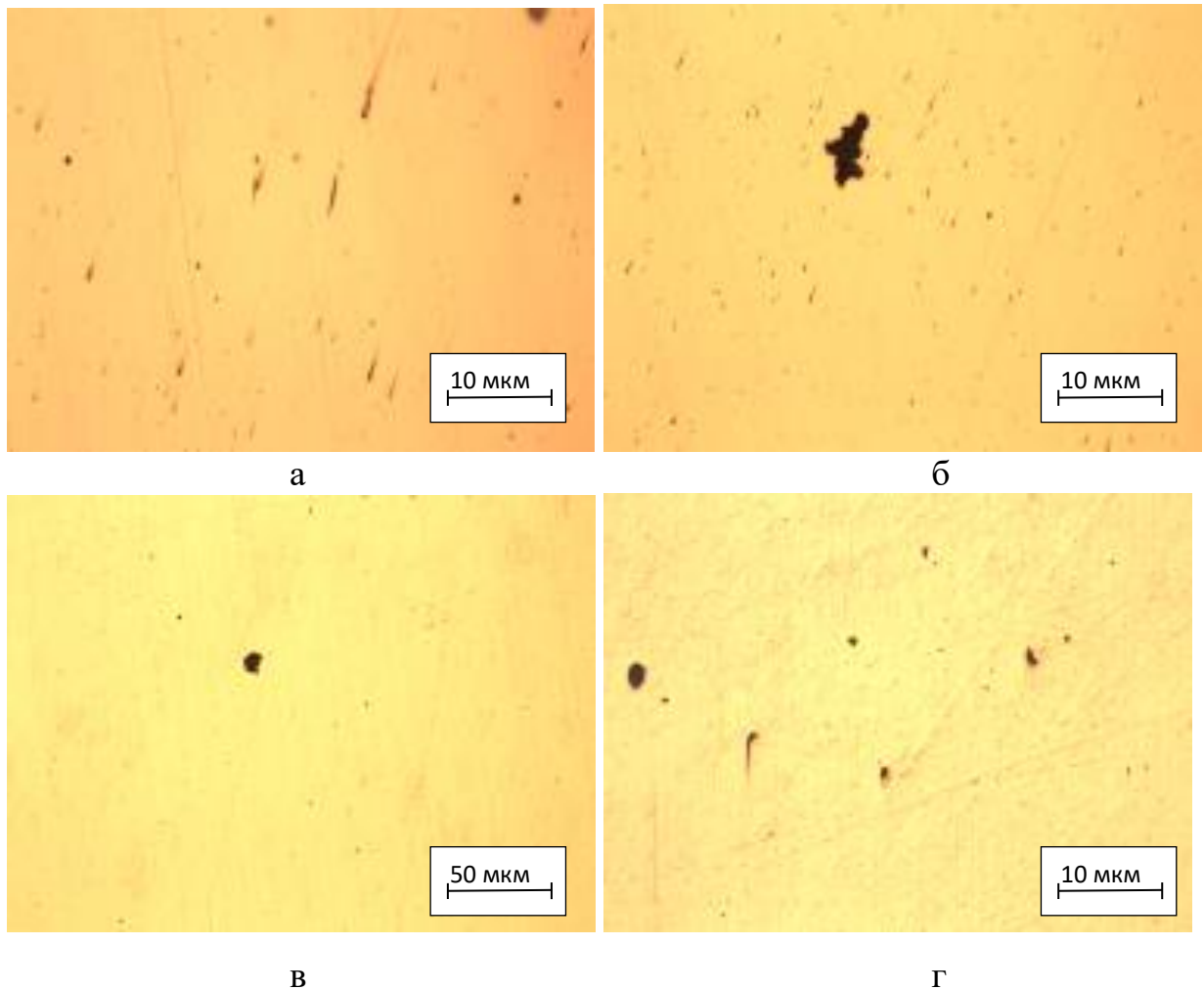


Рисунок 2.20 – Сульфидные и оксисульфидные включения (а) и частицы шлака (б – г) в сварном шве

В металле сварного шва, полученного с использованием флюса АН-348 с 7 % добавкой углеродфторсодержащего материала присутствует небольшое количество неметаллических включений, в основном оксисульфидные частицы (рис. 2.21). В поверхностной зоне металла сварного шва, полученного с использованием флюса АН-348 с 10 % добавкой углеродфторсодержащего материала неметаллические включения практически отсутствуют (рис. 2.22 а, б).

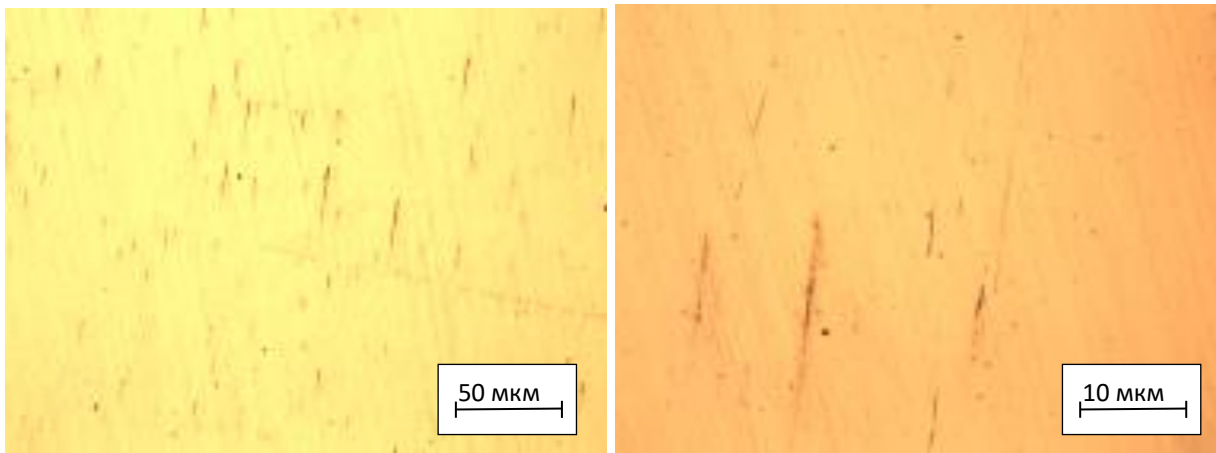


Рисунок 2.21 – Сульфидные и оксисульфидные включения в сварном шве

Наблюдаются лишь мелкодисперсные сульфиды и оксисульфиды, видимые при увеличении 500 крат. В области сварного шва обнаружены гетерогенные включения с подложкой из корунда Al_2O_3 , окруженного оболочкой сульфидов MnS и FeS (рис. 2.22 в, г).

Таким образом, наибольший уровень загрязненности неметаллическими включениями металла сварного шва наблюдается при использовании флюса АН-348 без добавок углеродфторсодержащего материала. В металле присутствует значительное количество темных непрозрачных неметаллических включений неправильной формы (частиц шлаков экзогенного происхождения), местами наблюдается значительное число вытянутых непрозрачных сульфидных включений серого цвета Fe_2S и MnS , а также гетерогенных оксисульфидов с подложкой из кристаллов Al_2O_3 и оболочкой сульфидов. Введение углеродфторсодержащей добавки значительно снижает уровень загрязненности неметаллическими включениями, уменьшая их размер и количество [55].

При использовании флюса АН-348 для снижения уровня загрязненности неметаллическими включениями наиболее эффективно применение углеродфторсодержащей добавки в количестве 10 %.

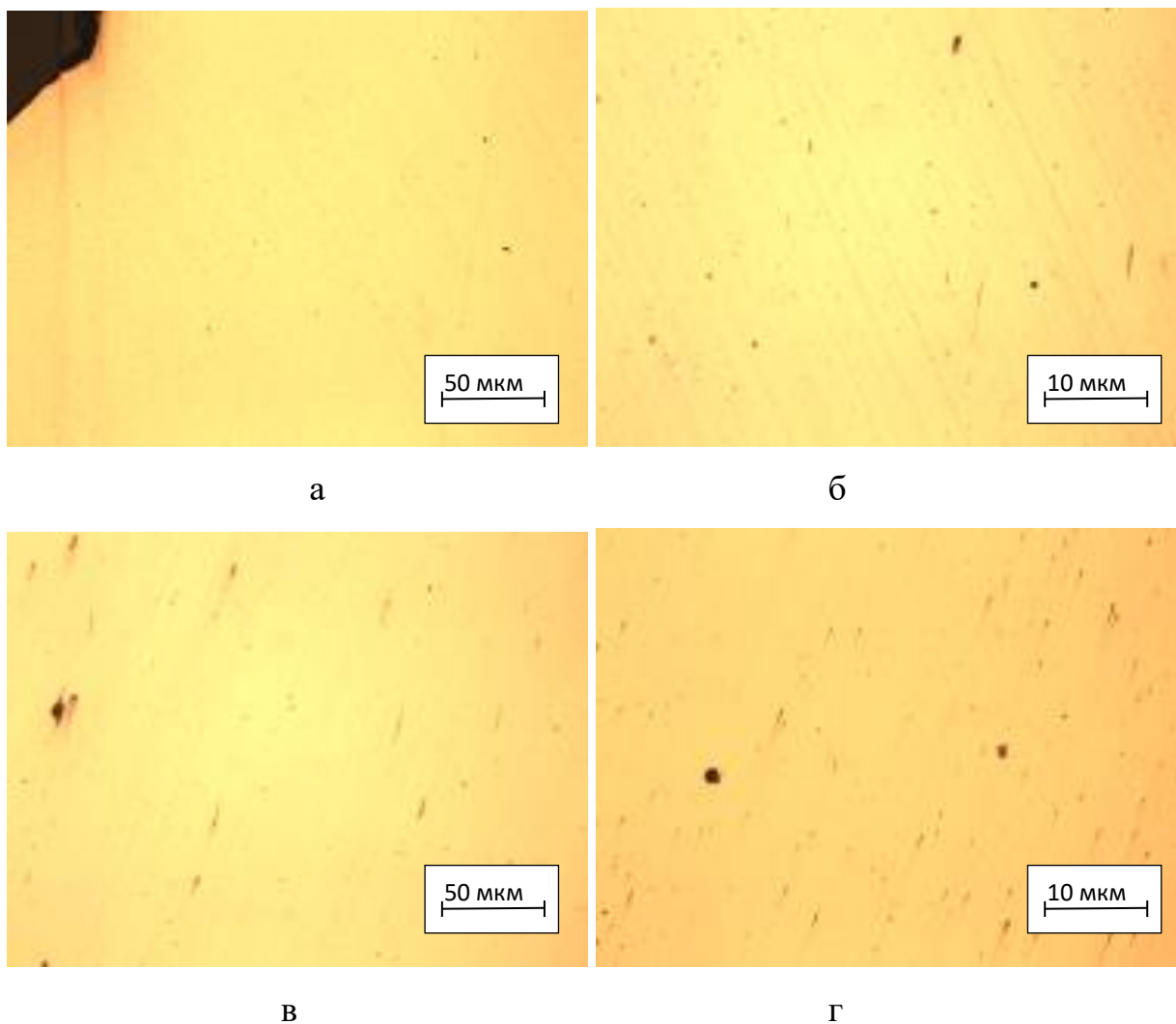


Рисунок 2.22 – Микроструктура металла поверхностных слоев сварного шва (а, б), гетерогенные включения с подложкой из корунда Al_2O_3 и оболочкой сульфидов MnS и FeS (в, г)

В структуре всех проб металла сварных швов выполненных с применением флюса АН-60 наблюдаются точечные включения оксидов и силикатов, оценивающиеся 1 – 2 баллом по шкале ГОСТ 1778-70.

В результате проведенных исследований установлено, что введение 2, 4 и 8 % углеродфторсодержащей добавки практически не оказывает влияние на размер и количество неметаллических включений, только при использовании 6 % углеродфторсодержащей добавки наблюдается присутствие не только оксидов и силикатов, но и шлаковых включений.

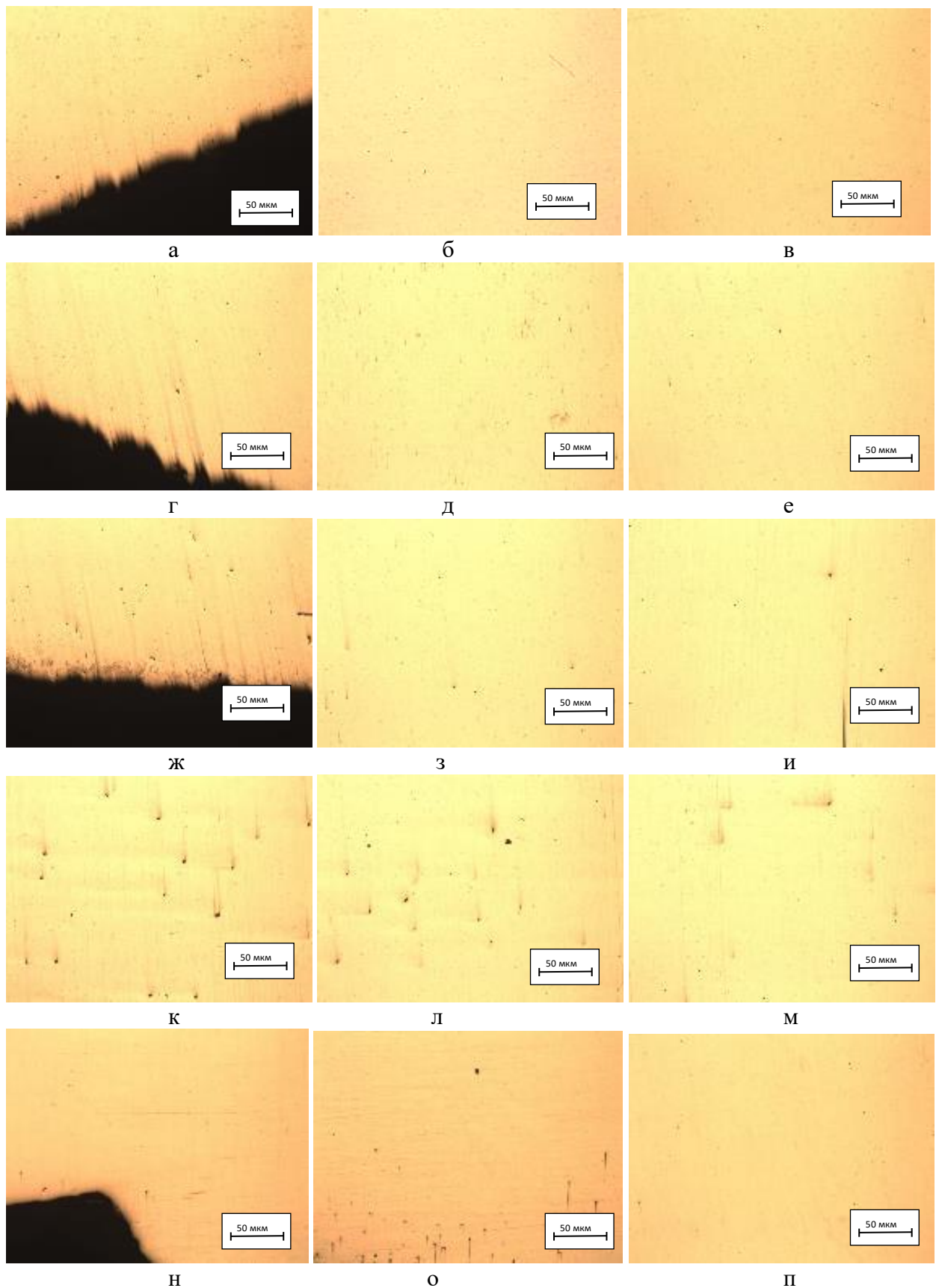


Рисунок 2.23 – Силикатные и оксидные включения в металле поверхностной зоны (а, г, ж, к, н) и в центральной части сварного шва (б, в, д, е, з, и, л, м, о, п) при использовании флюса АН-60 без добавки (а, б, в), с 2 % добавкой углеродфторсодержащего материала (г, д, е), 4% (ж, з, и), 6% (к, л, м), 8% (н, о, п)

В структуре всех остальных проб наблюдаются точечные включения оксидов и силикатов, оценивающиеся 1 – 2 баллом по шкале ГОСТ 1778-70. Характерно, что в результате сварки под флюсом АН-60 без добавок углеродфторсодержащего материала, размер неметаллических включений значительно меньше, чем при сварке под флюсом АН-348А.

Для металла сварных швов, выполненных с применением флюса АН-67 характерно наличие точечных включений оксидов и силикатов недеформирующихся, соответствующих 5 баллу по шкале ГОСТ 1778-70. Для всех проб характерно идентичное распределение неметаллических включений: более мелкие равномерно распределенные оксиды и силикаты в зоне сварного шва и более крупные частицы и агрегаты оксидных частиц в основном металле (рис. 2.24 – 2.28). На рис. 2.24 а – в показана приповерхностная область металла сварного шва с равномерно распределенными частицами оксидов. На рис. 2.24 г – е видны более крупные оксидные и силикатные частицы.

На рис. 2.25 а показаны места перехода от зоны термического влияния к основному металлу по характеру распределения неметаллических включений. На рис. 2.25 г показано распределение оксидных частиц в структуре основного металла. На рис. 2.25 д - е видно, что включения представляют собой группу частиц.

Итоговый сравнительный анализ макро- и микроструктуры металла сварных швов выполненных с применением флюсов АН-348, АН-60, АН-67 и различных добавок углеродсодержащих материалов показывает, что наибольшее количество неметаллических включений наблюдается в металле сварных швов, выполненном с применением флюса АН-348 без добавок углеродсодержащих материалов [55].

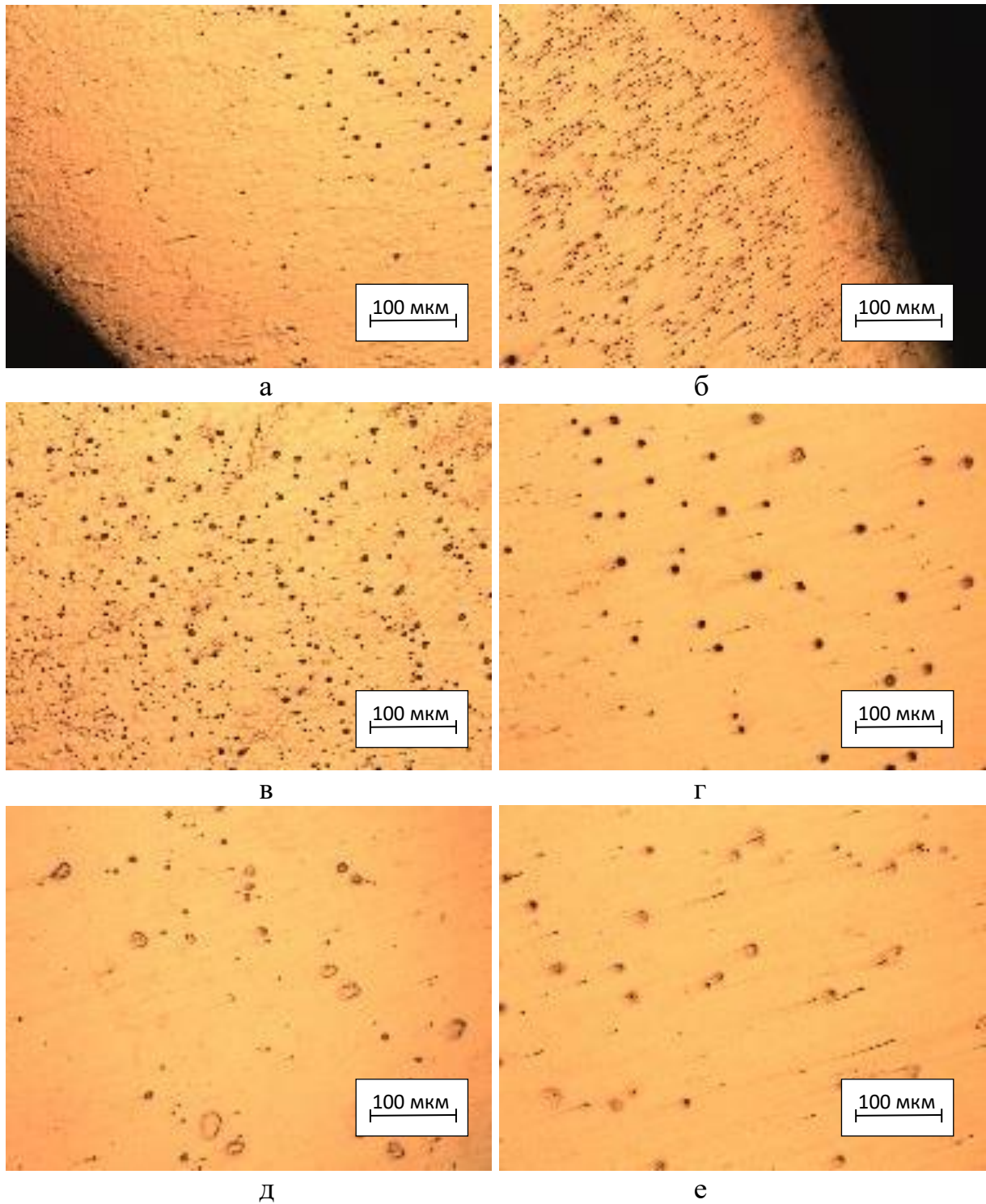


Рисунок 2.24 – Силикатные и оксидные включения в металле в зоне сварного шва (а, б, в), в структуре основного металла (г, д, е) при использовании флюса АН-67 без добавки углеродфторсодержащего материала

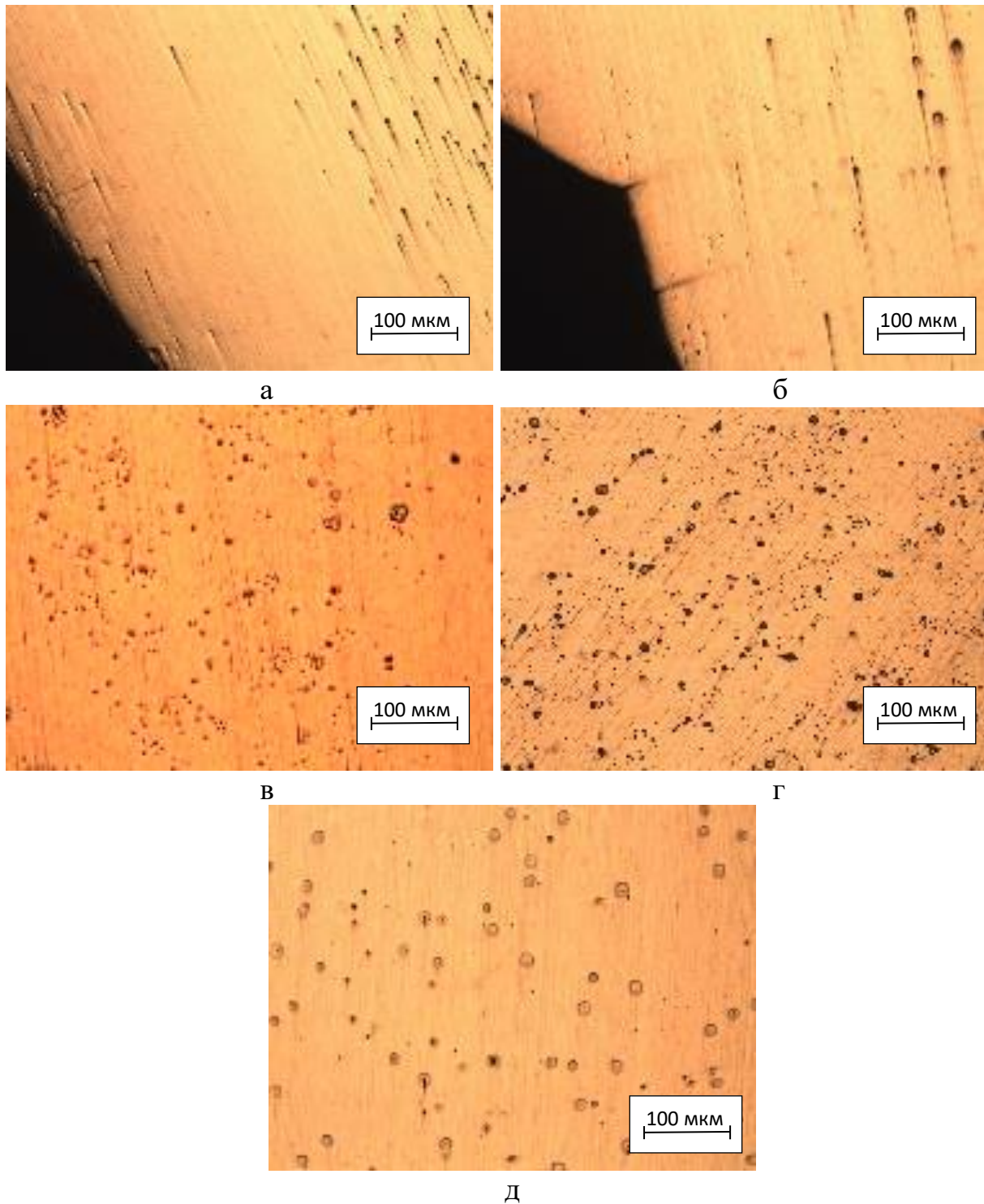


Рисунок 2.25 – Силикатные и оксидные включения в металле сварного шва поверхностной зоны (а, б), в центральной части сварного шва (в, г) и в структуре основного металла (д) при использовании флюса АН-67 с 2 % добавкой углеродфторсодержащего материала

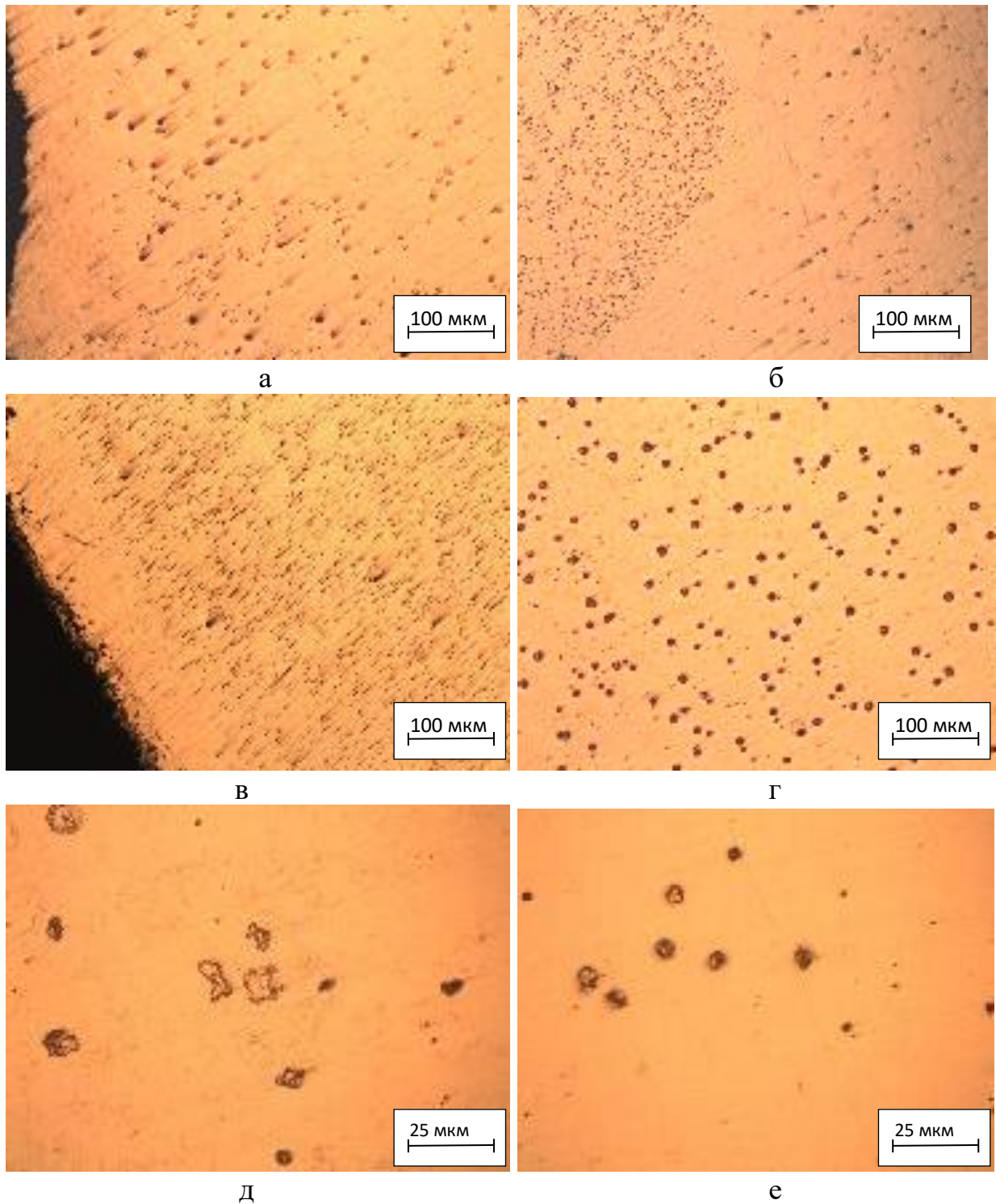


Рисунок 2.26 – Силикатные и оксидные включения в металле поверхностной зоны сварного шва (а – в), в структуре основного металла (г – е) при использовании флюса АН-67 с 4 % добавкой углеродфторсодержащего материала

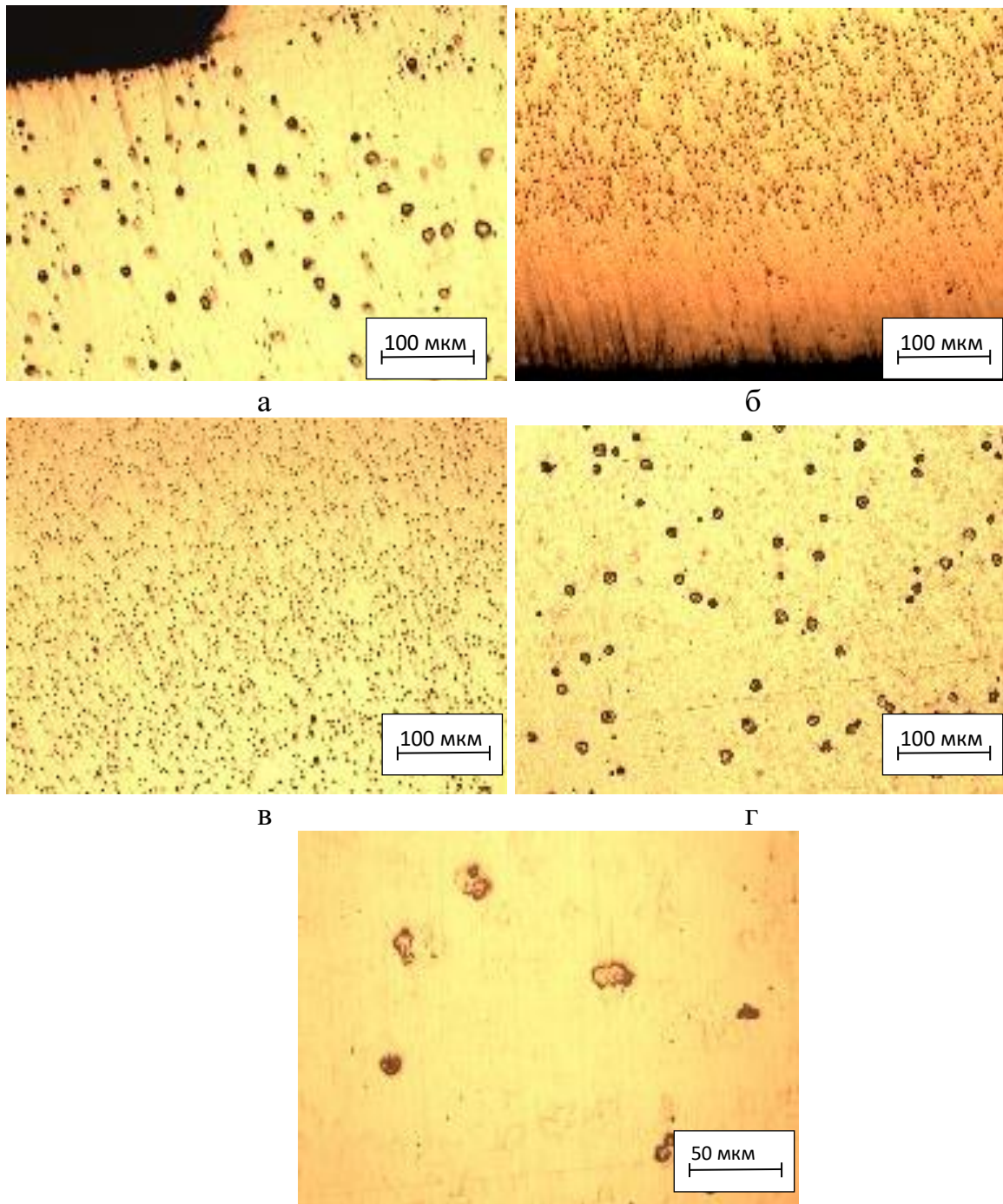
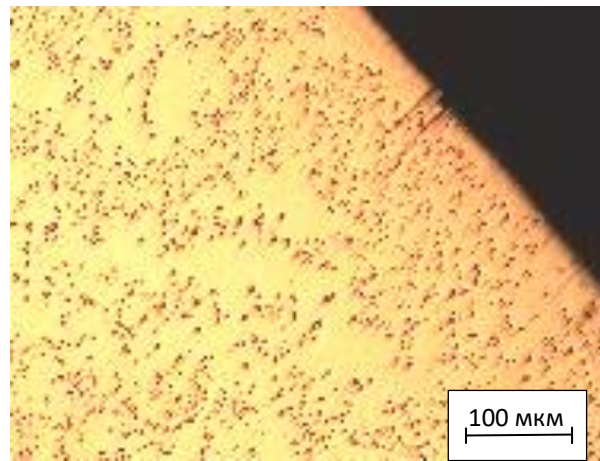
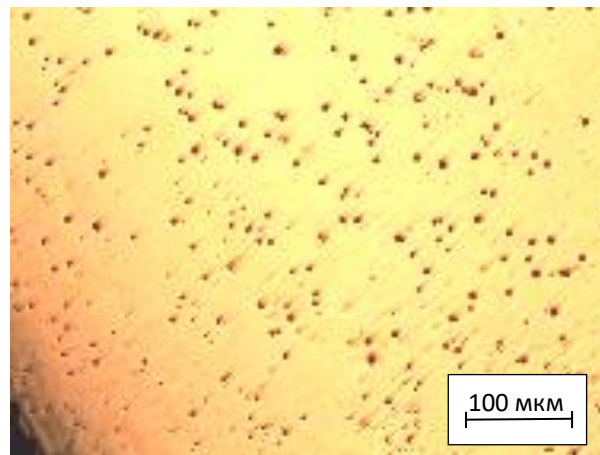


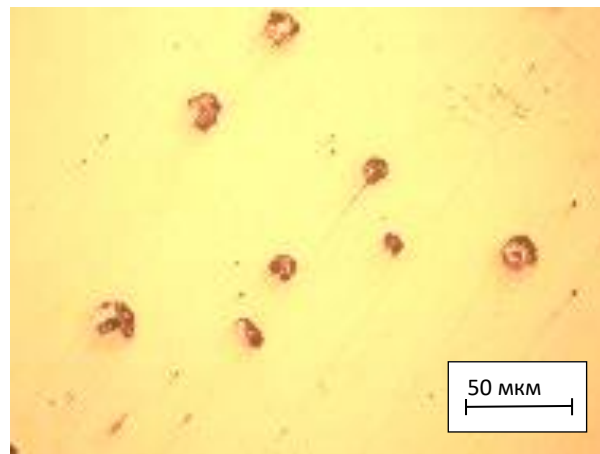
Рисунок 2.27 – Силикатные, оксидные включения в металле поверхностной зоны сварного шва (а – в), в структуре основного металла (г – е) при использовании флюса АН-67 с 6 % добавкой углеродфторсодержащего материала



а



б



в

Рисунок 2.28 – Силикатные, оксидные включения в металле поверхностной зоны сварного шва (а, б), в структуре основного металла (в) при использовании флюса АН-67 с 8 % добавкой углеродфторсодержащего материала

В металле присутствует большое количество темных непрозрачных неметаллических включений неправильной формы (частиц шлаков экзогенного происхождения). В структуре металла местами наблюдается значительное число вытянутых непрозрачных сульфидных включений серого цвета

Fe_2S и MnS , а также гетерогенных окисульфидов с подложкой из кристаллов Al_2O_3 и оболочкой сульфидов. В металле сварных швов, выполненных с применением флюса АН-348 с добавкой углеродфторсодержащих материалов, размер неметаллических включений значительно меньше. В металле сварного шва присутствуют вытянутые частицы сульфидов и окисульфидов.

При сварке с применением флюса АН-60 без добавки углеродфторсодержащих материалов и с добавками такого отличия в количестве и размерах неметаллических включений в металле сварного шва не наблюдается. В структуре всех проб присутствуют точечные включения оксидов и силикатов, оценивающиеся 1–2 баллом по шкале ГОСТ 1778-70. При сварке под флюсом АН-60 без добавок размер неметаллических включений значительно меньше, чем при сварке под флюсом АН-348.

При сварке с применением флюса АН-67 в металле сварных швов наблюдается значительное количество неметаллических включений, связанное с повышенной загрязненностью основного металла. Однако введение углеродфторсодержащей добавки во флюс обеспечивает снижение уровня загрязненности металла неметаллическими включениям [55].

2.3 Исследование влияния углеродфторсодержащих флюсовых материалов на и физико-механические свойства металла сварных швов и наплавленных слоев

В табл. 2.4 представлены результаты исследования физико-механических свойств (временного сопротивления разрыву σ_b , предела текучести σ_t , относительного удлинения δ , ударной вязкости (KCV, KCU) при отрицательных температурах, твердости) металла сварных швов [55]. Анализ полученных результатов показывает, что уровень свойств повышается с увеличением содержания во флюсах добавки углеродфторсодержащих материалов.

Таблица 2.4 – Механические свойства сварных швов

Сварной шов; сварка под флюсом	Временное сопротивление раз- рыву (σ_B), МПа	Предел текучести (σ_T), МПа	Относительное удлинение (δ), %	Ударная вязкость, Дж/см ² при T= - 40 °C KCU (АН-348), при T= - 20 °C KCV (АН-60, АН-67)	Твердость, НВ		
					Основной металл	Зона термического влияния	Сварной шов
АН-348 Без добавки	535*	360	25	70	111,3	129,0	143,5
	530-543**	355-368	24-26	67-73	108-117	118-135	138-147
1% добавки	545	370	23	89	116,5	135,5	152,5
	536-552	361-382	21-24	79-95	112-122	123-148	145-164
3% добавки	558	382	25	108	106,3	143,8	151,8
	548-569	374-390	23-26	99-106	93-114	122-168	148-158
4% добавки	560	405	25	123	–	–	–
	549-570	395-412	23-26	118-129	–	–	–
5% добавки	565	420	25	126	108,5	132,3	145,5
	550-575	416-428	24-26	118-132	100-118	113-147	141-147
7% добавки	568	415	24	118	111,0	148,3	162,3
	560-578	403-421	22-25	111-123	102-123	143-158	160-166
10% добавки	570	418	23	119	108,0	135,3	165,8
	559-578	406-427	21-24	114-127	102-118	121-150	161-170
АН-60 Без добавки	516,5	449	22	33	170,7	173,1	174,1
	516-517	440-458	21-23	28-41	161-181	166-185	163-181
2% добавки	542,5	432	22,5	38,3	169,7	176,6	187,7
	531-554	410-454	22-23	29-45	160-179	174-182	180-194
4% добавки	546	413	21,5	38,3	169,8	179,8	192,4
	531-561	403-423	20-23	31-43	162-179	174-182	172-203
6% добавки	556	410	21	47,3	162,0	166,8	176,6
	550-562	406-414	20-22	35-54	156-170	156-180	170-183
8% добавки	586,5	430	21,5	50,3	175,5	177,5	187,6
	584-589	420-440	20-23	29-65	166-186	156-182	170-183
АН-67 Без добавки	536	382	31,5	28,7	212,5	175,3	178,3
	–	381-383	30-33	23-32	209-216	170-183	173-181
2% добавки	562	386,5	28,5	37,3	216,3	177,0	182,9
	557-567	283-390	27-30	34-42	207-222	173-179	178-190
4% добавки	574	395	30	39,3	212,3	180,3	180,3
	564-584	383-407	28-32	21-56	208-222	176-185	166-186
6% добавки	579	406,5	28,5	40,3	209,5	177,9	194,0
	574-584	403-410	27-30	31-47	198-214	162-188	176-205
8% добавки	594,5	410	27	38,3	217,8	179,6	200,1
	591-598	403-417	26-28	33-45	205-226	175-183	184-210

Примечание. В числителе приведены средние значения по результатам серии измерений, в знаменателе представлены минимальные и максимальные значения.

В частности введение во флюсы АН-348, АН-60 и АН-67 углеродфторсодержащих материалов способствует повышению временного сопротивления разрыву металла сварного шва (рис. 2.29). При использовании флюса АН-438 добавка углеродфторсодержащего материала в количестве 10 % приводит к росту временного сопротивления разрыву металла сварного шва с 535 до 570 МПа, т.е. фактически на 7 %. Для флюса АН-60 добавка углеродфторсодержащего материала в количестве 8 % обеспечивает повышение временного сопротивления разрыву металла сварного шва с 516,5 до 586, 5 МПа, на 13 %. Для флюса АН-67 добавка углеродфторсодержащего материала в количестве 8 % обеспечивает повышение временного сопротивления разрыву металла сварного шва с 536 до 594,5 МПа, на 11 %.

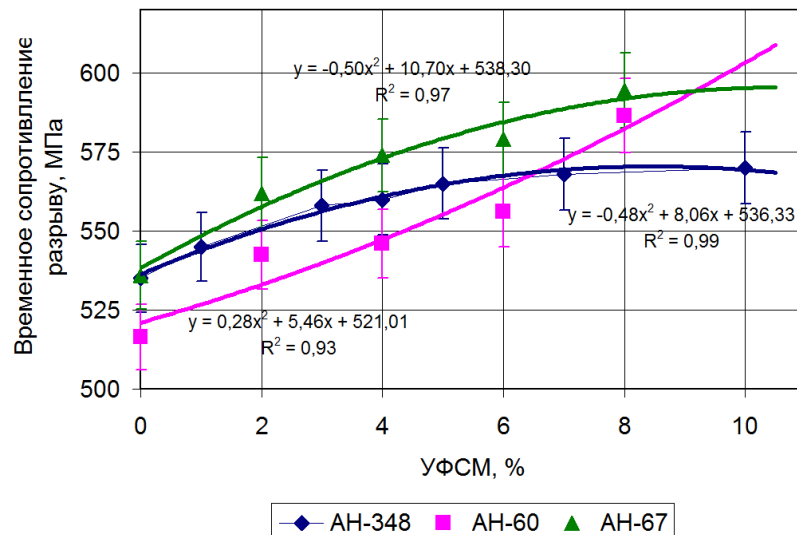


Рисунок 2.29 – Зависимости временного сопротивления разрыву металла сварных швов от содержания во флюсах добавки из углеродфторсодержащих материалов

Введение во флюсы АН-348 и АН-67 углеродфторсодержащих материалов приводит к повышению предела текучести металла сварного шва (рис. 2.30). При использовании флюса АН-438 добавка углеродфторсодержащего материала в количестве 10 % приводит к росту предела текучести металла сварного шва с 360 до 418 МПа, на 16 %. Для флюса АН-67 добавка углеродфторсодержащего материала в количестве 8 % обеспечивает повышение

предела текучести металла сварного шва с 382 до 410 МПа, на 7 %. В то же время при введении во флюс АН-60 углеродфторсодержащего материала наблюдается некоторое снижение (до 8 %) предела текучести металла сварного шва, причем минимум этого показателя соответствует введению 6 % углеродфторсодержащего материала (рис. 2.30).

На относительное удлинение введение во флюсы добавок из углеродфторсодержащих материалов не оказывает существенного влияния (рис. 2.31). Наблюдается некоторая тенденция (в среднем 3 – 5 %) к снижению этого показателя при росте содержания добавки во флюсах.

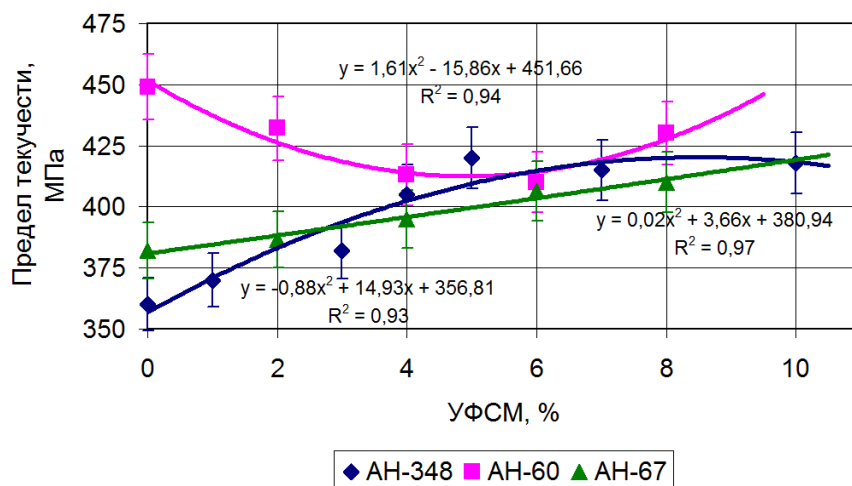


Рисунок 2.30 – Зависимости предела текучести металла сварных швов от содержания во флюсах добавки из углеродфторсодержащих материалов

Наиболее сильный эффект введение во флюсы углеродфторсодержащих материалов оказывает на ударную вязкость металла сварного шва при отрицательных температурах (рис. 2.32). При введении добавки в количестве 5 % во флюс АН-348 ударная вязкость КСВ при температуре -40 °С повышается на 80 %, при введении 6 % добавки во флюс АН-60 ударная вязкость КСВ при температуре -20 °С повышается на 42 %, при введении 6 % добавки во флюс АН-67 ударная вязкость КСВ при температуре -20 °С повышается на 41 %. Полученные экспериментальные данные превышают требуемые значения по ГОСТ 31385-2008 и ПБ 03-605-03.

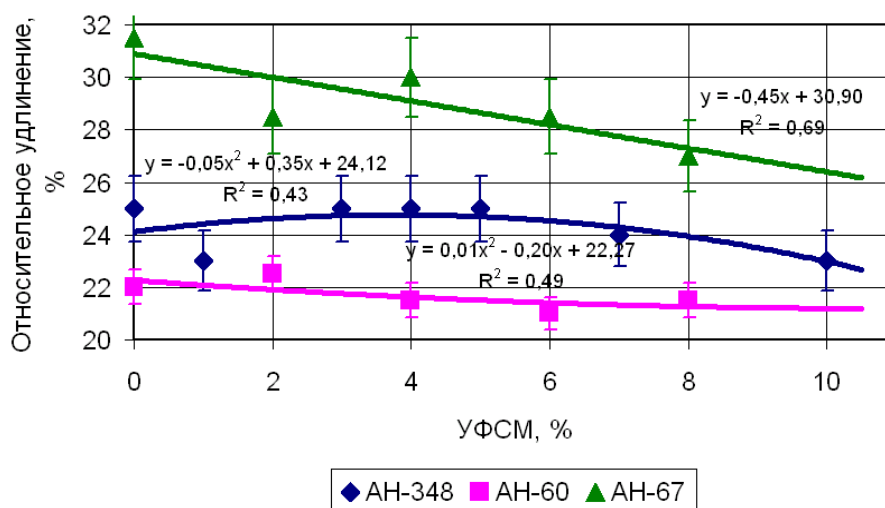


Рисунок 2.31 – Зависимости относительного удлинения металла сварных швов от содержания во флюсах добавки из углеродфторсодержащих материалов

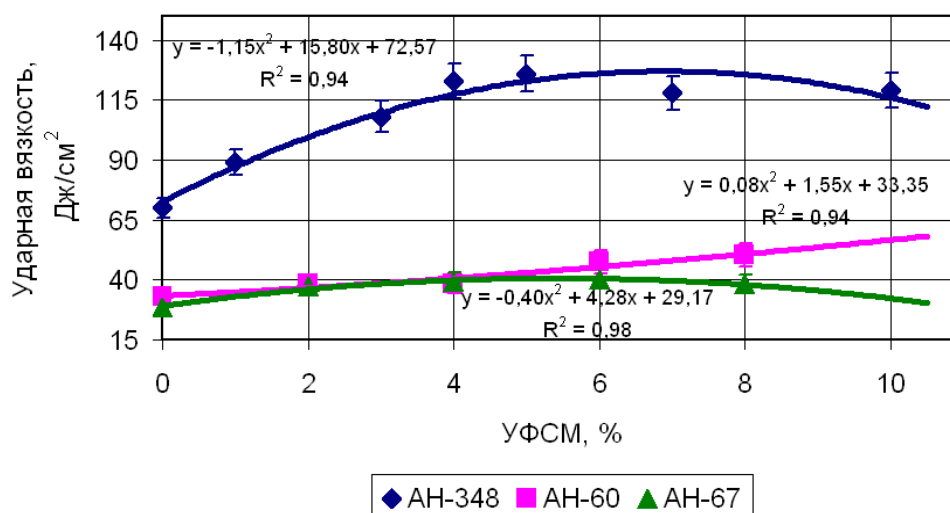


Рисунок 2.32 – Зависимости ударной вязкости (КCU при - 40 °С для АН-348, КCV при - 20 °С для АН-60, АН-67) металла сварных швов от содержания во флюсах добавки из углеродфторсодержащих материалов

Зависимости влияния добавки из углеродфторсодержащих материалов на твердость металла сварных швов показаны на рис. 2.33. Увеличение содержания во флюсе добавок углеродфторсодержащих материалов приводит к росту на 10 – 15% твердости металла сварного шва.

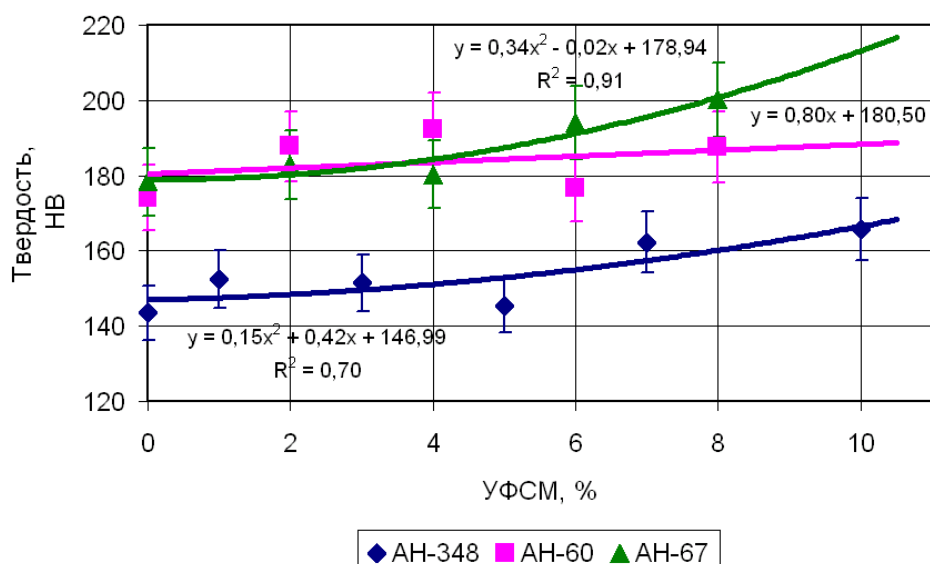


Рисунок 2.33 – Зависимости твердости металла сварных швов от содержания во флюсах добавки из углеродфторсодержащих материалов

2.4 Исследование влияния содержания кислорода, водорода и азота на физико-механические свойства металла сварных швов и наплавленных слоев

В табл. 2.5 представлены результаты исследования содержания О, Н и N в металле сварных швов [55]. Анализ полученных результатов показывает, что массовая доля кислорода в металле сварного шва с повышением содержания углеродфторсодержащих добавок во флюсе уменьшается (рис. 2.34). При сварке под флюсом АН-348 без добавки углеродфторсодержащих материалов по сравнению с пробами с 10 % добавки массовая доля кислорода снижена в среднем с 534,8 ppm до 317 ppm, т.е. фактически в 1,7 раза. При сварке под флюсом АН-60 без добавки по сравнению с пробами с 8 % добавкой углеродфторсодержащих материалов она снижена в среднем с 958 ppm до 611 ppm, в 1,6 раза. При сварке под флюсом АН-67 без добавки по сравнению с пробами с 8 % добавки снижена в среднем с 520 ppm до 348,5 ppm, 1,5 раза.

Таблица 2.5 – Содержание кислорода, водорода и азота в металле сварного шва

Кол-во добав- ки, %	O, ppm	O в силикатах, ppm	O в алюминатах, ppm	O в алюмосиликатах Са, силикатах Са и магниевых шпинелях, ppm	H, см³/100г мет.	N, ppm
АН-348						
0	534,8	432,1	78,6	11,1	0,8	–
	522,8 - 546,8				0,7-0,9	
3	400	300	78	6,4	0,8	89
	391 - 409				0,65-0,95	88-90
4	426	290	110	4	0,65	76
	420 - 432				0,55-0,75	73-79
5	354	150	114	31	0,5	77
	343 - 365				0,45-0,65	74-79
10	317,1	181,7	93,6	32,1	0,2	–
	307,1 - 327,1				0,15-0,25	
АН-60						
0	958	649,6	126,15	10,3	0,7	69,5
	906 - 1010				0,6-0,8	69-70
2	876,5	606,05	167,8	0	0,4	72
	869 - 884				0,35-0,55	70-74
4	781	504,95	184,7	7,7	0,25	71,5
	757 - 805				0,1-0,35	68-75
6	684	408,15	202,2	4,85	0,15	67,5
	664-704				0,1-0,2	67-68
8	611	413	149,5	9,2	0,3	69,5
	603-619				0,15-0,45	69-70
АН-67						
0	520	328,05	132,45	12,9	–	76,5
	490 - 550				–	74-79
2	461	274,4	158,9	8,2	1,1	68,5
	453 - 469				0,95-1,15	68-69
4	440,5	209,45	175,15	2,4	0,87	70,5
	434 - 447				0,75-1,05	67-74
6	368	132,25	200,6	18,05	0,6	68
	344 - 392				0,55-0,65	65-71
8	348,5	165,35	193,95	10,4	0,2	66,5
	332 - 365				0,15-0,25	64-79

Примечание. В числителе приведены средние значения содержания общего кислорода, в знаменателе представлены минимальные и максимальные значения.

Фракционный газовый анализ выявил, что наибольшее количество алюминатов и алюмосиликатов, неблагоприятно влияющих на физико-химические свойства сварного соединения, содержится в металле при сварке с применением флюса АН-60. При введении углеродфторсодержащей добавки в флюс наблюдается значительное снижение количества этих соединений. Во флюсах АН-348 и АН-67 изменения были незначительны (рис. 2.34).

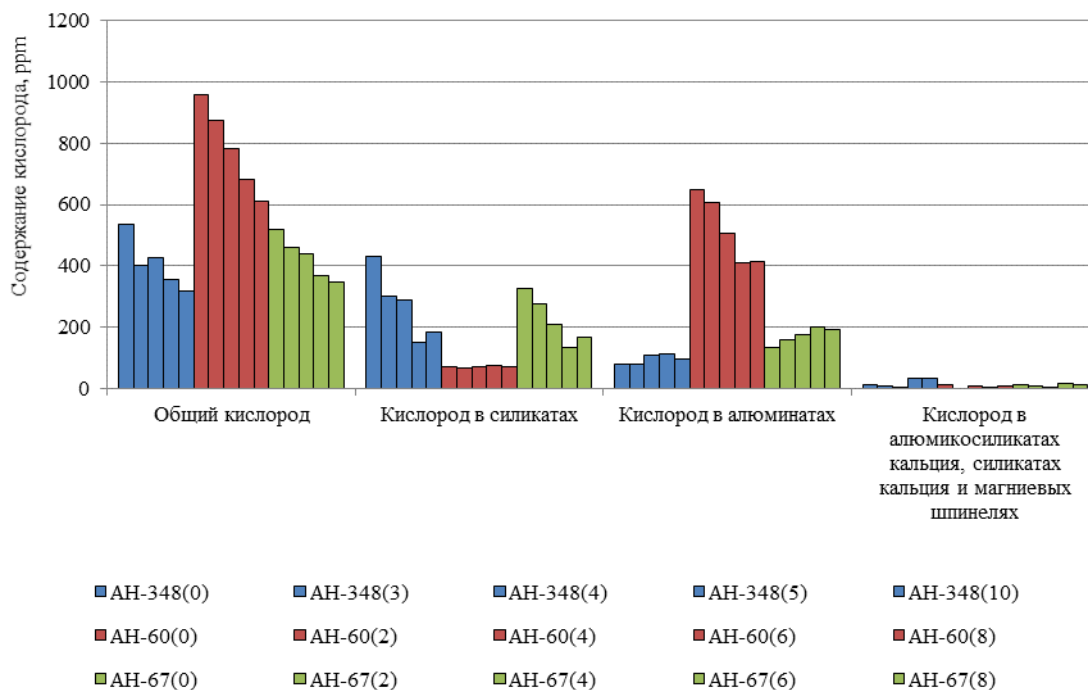


Рисунок 2.34 – Изменение содержания в металле сварного шва общего и фракционного кислорода в зависимости от количества углеродфторсодержащей добавки (в указано скобках)

Массовая доля кислорода в силикатах с повышением содержания углеродфторсодержащей добавки во флюсе изменилась при сварке с использованием флюса АН-348 без добавки по сравнению с пробами с 10 % добавки в среднем с 432 ppm до 181 ppm; в алюминатах с 78 ppm до 88 ppm; а алюмосиликатах кальция, силикатах кальция и магниевых шпинелях с 6,5 ppm до 5,2 ppm. При сварке с применением флюса АН-60 без добавки по сравнению с пробами с 8 % добавки в среднем с 649,6 ppm до 413 ppm, в алюминатах с 26,15 ppm до 149,5 ppm, а алюмосиликатах кальция, силикатах кальция и

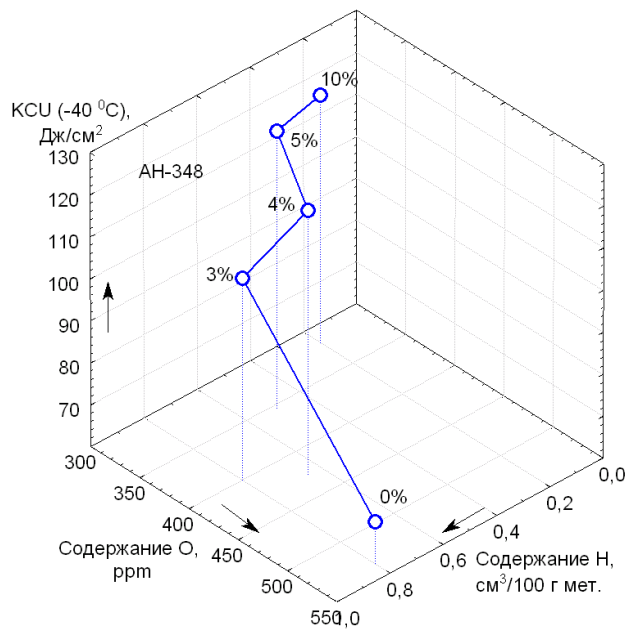
магниевого шпинеля с 10,3 ppm до 9,2 ppm. При сварке с применением флюса АН-67 без добавки по сравнению с пробами с 8 % добавки в среднем с 328,05 ppm до 165,35 ppm, в алюминатах с 132,45 ppm до 193,95 ppm, а алюмосиликатах кальция, силикатах кальция и магниевого шпинеля с 12,9 ppm до 10,4 ppm.

Распределение кислорода в силикатах, алюминатах, алюмосиликатах, связано с физико-химическими свойствами шлакового расплава и его способностью ассимилировать неметаллические включения.

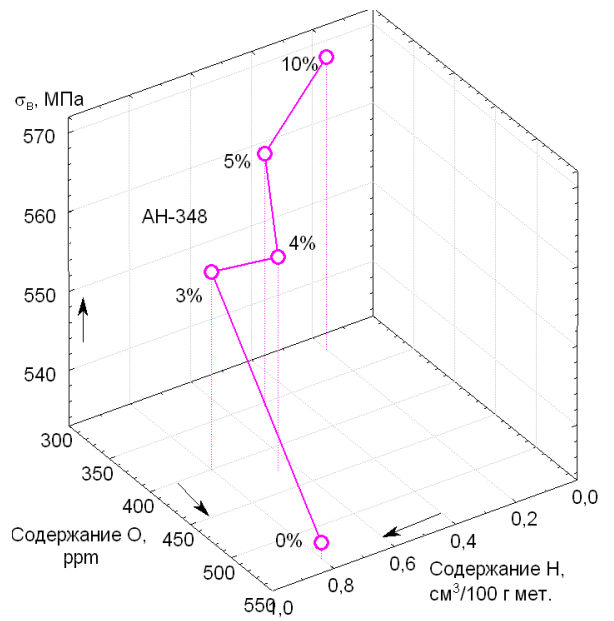
Анализ данных, представленных в табл. 2.5 показывает, что содержание водорода в металле сварного шва уменьшается с 0,8 до 0,2 см³/100г металла в 4 раза (сварка с применением флюса АН-348 и с 10 % добавки углеродфторсодержащего материала), с 0,7 до 0,3 см³/100г металла в 2,3 раза (сварка с применением флюса АН-60 и с 8% добавки), с 1,1 до 0,2 см³/100г металла в 5 раз (сварка с применением флюса АН-67 и с 8% добавки).

На содержание азота в металле сварного шва добавка во флюс углеродфторсодержащих материалов существенного влияния не оказывает. При сварке с применением флюса АН-348 содержание азота в металле сварного шва уменьшается с 89 ppm (3 % добавки) всего до 77 ppm (5 % добавки), а при сварке с применением флюсов АН-60 и АН-67 практически не изменяется.

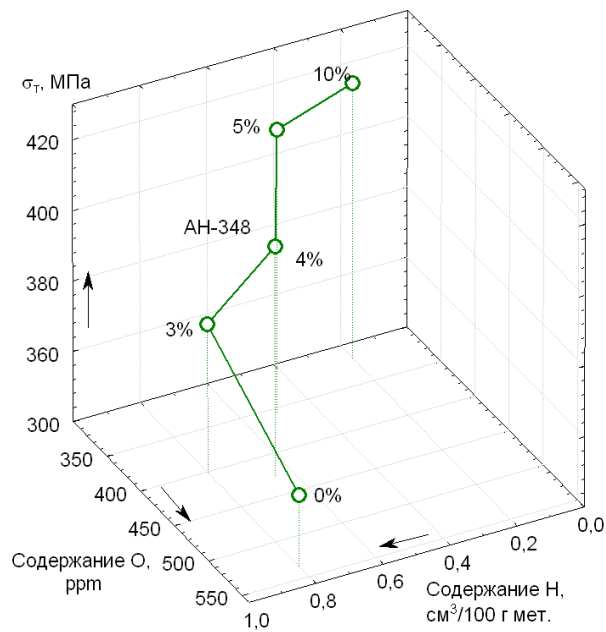
На основе экспериментальных данных, представленных в табл. 2.4, 2.5 проведено исследование влияния содержания кислорода и водорода в металле сварного шва на его физико-механические свойства. На рис. 2.35 – 2.37 представлены зависимости ударной вязкости, временного сопротивления разрыву, предела текучести и твердости металла сварных швов выполненных с применением флюсов АН-348, АН-60 и АН-67 с различным количеством углеродфторсодержащих добавок от содержания кислорода и водорода.



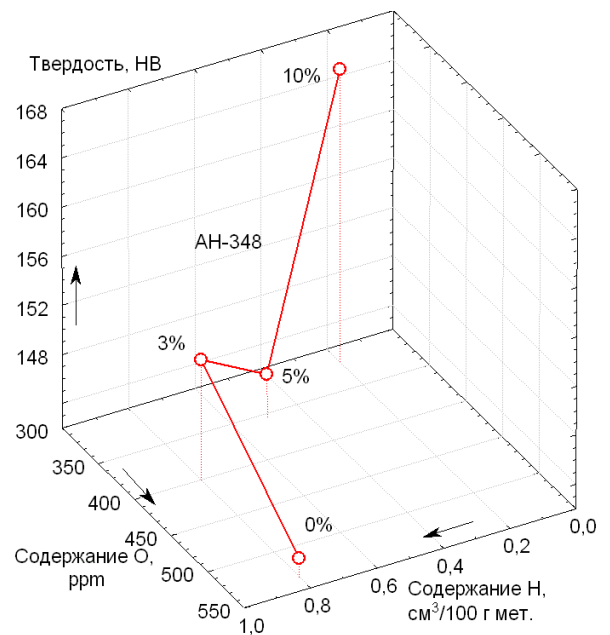
а



б



в



г

Рисунок 2.35 – Зависимости КСУ (а), σ_B (б), σ_T (в) и твердости (г) от содержания кислорода и водорода в металле сварного шва при использовании флюса АН-348 с различным количеством углеродфторсодержащих добавок

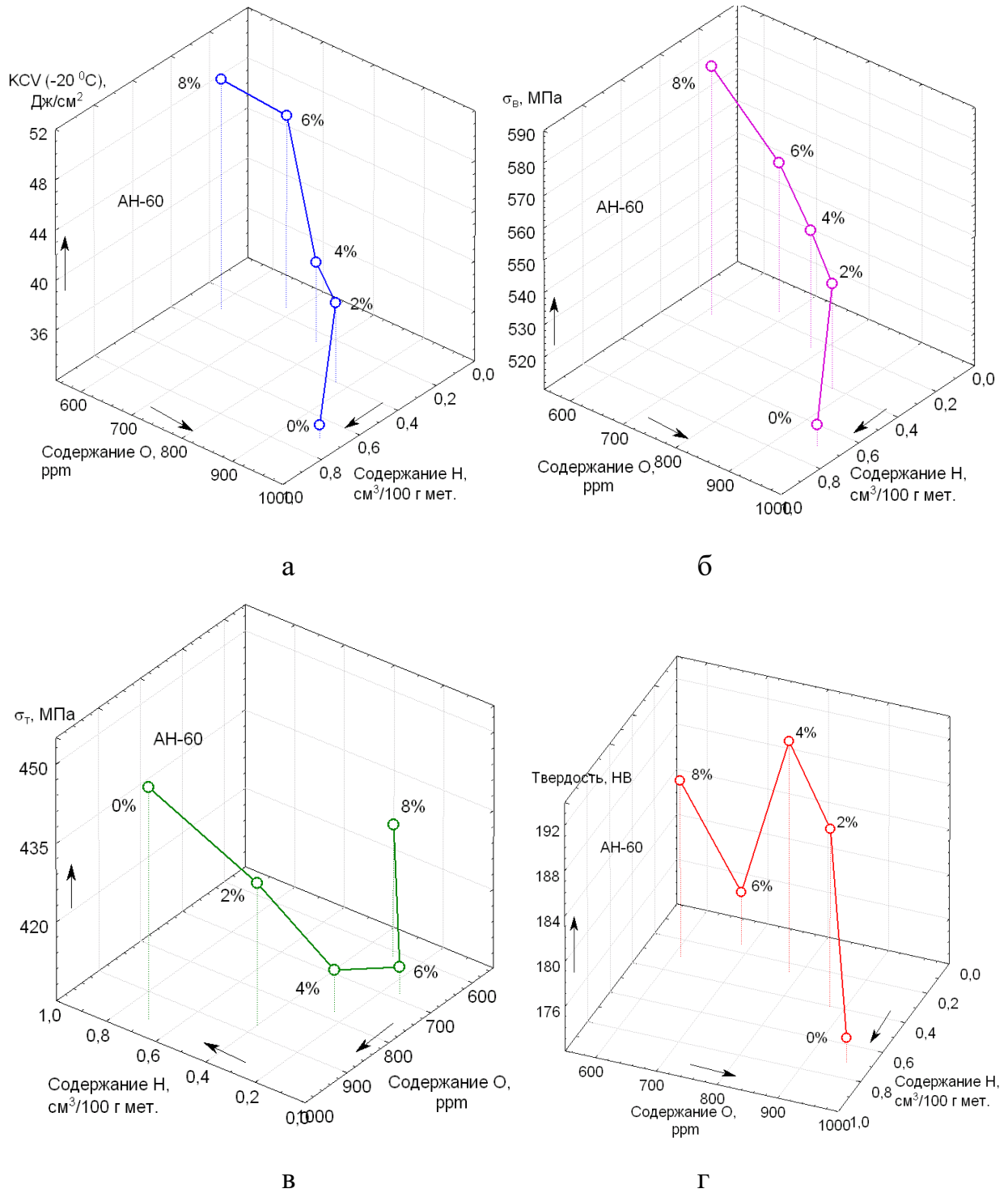
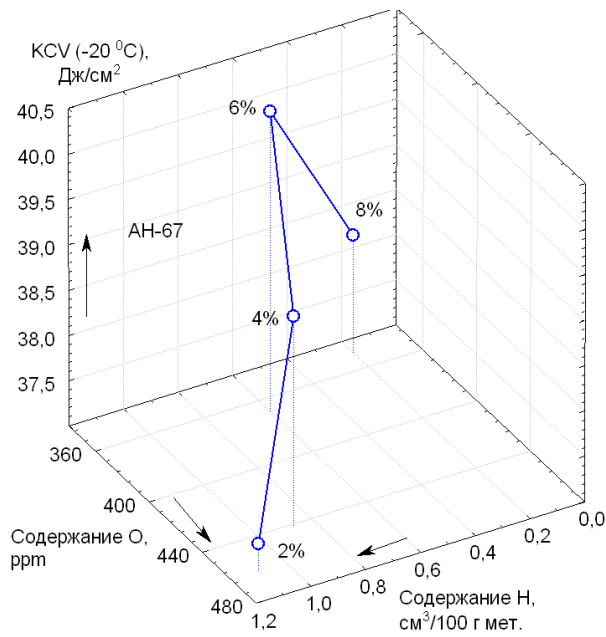
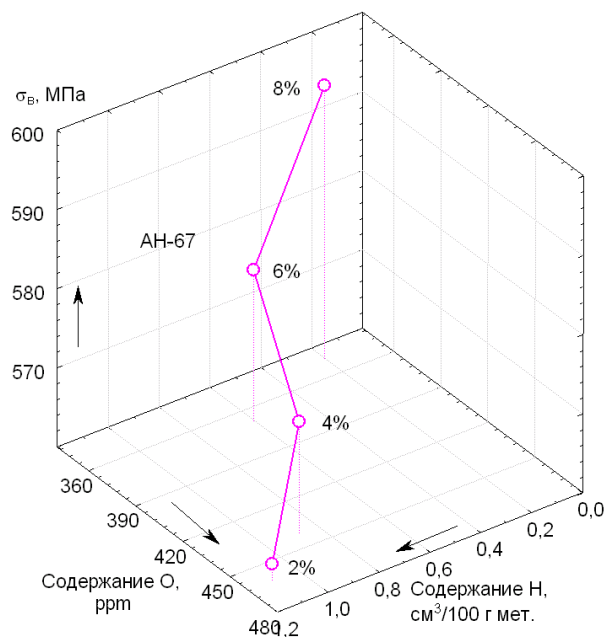


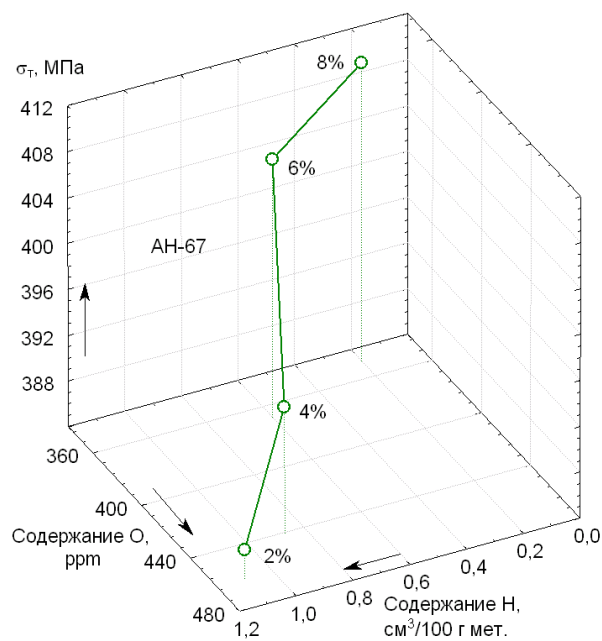
Рисунок 2.36 – Зависимости КCV (а), $\sigma_{в}$ (б), $\sigma_{т}$ (в) и твердости (г) от содержания кислорода и водорода в металле сварного шва при использовании флюса АН-60 с различным количеством углеродфторсодержащих добавок



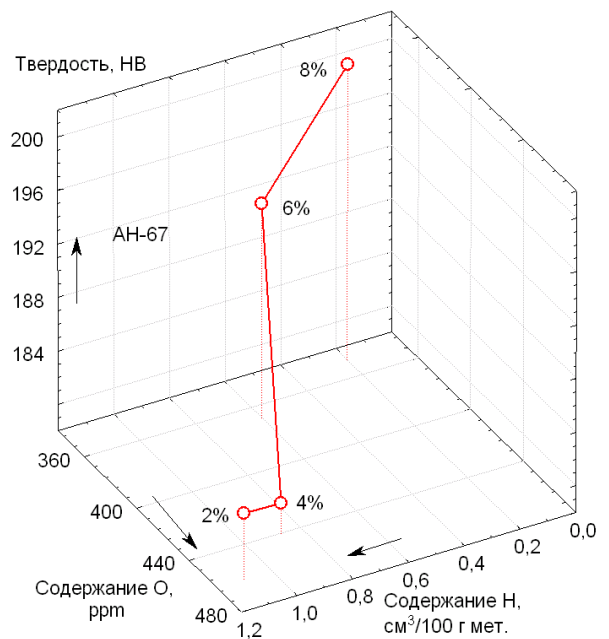
а



б



в



г

Рисунок 2.37 – Зависимости КCV (а), $\sigma_{\text{в}}$ (б), $\sigma_{\text{т}}$ (в) и твердости (г) от содержания кислорода и водорода в металле сварного шва при использовании флюса АН-67 с различным количеством углеродфторсодержащих добавок

Из графиков, представленных на рис. 2.35 – 2.37 видно, что для всех исследуемых свойств характерно их повышение при снижении содержания в

металле водорода и кислорода. Сопоставляя данные теоретических исследований, металлографического анализа, зависимостей свойств металла от количества добавок и содержания газов можно констатировать, что углеродфторсодержащие добавки во флюсы оказывая газозащитный и рафинирующий эффект снижают содержание кислорода и водорода в металле сварного шва, обеспечивают уменьшение количества неметаллических и газовых включений. Углеродфторсодержащие материалы, добавляемые во флюсы открывают новые возможности по созданию сварных соединений и наплавов, металл которых без дополнительного легирования обладает высокими прочностными свойствами при повышенных значениях ударной вязкости при отрицательных температурах. Этот уникальный комплекс свойств востребован при изготовлении сварных резервуаров для нефтепродуктов и аналогичных конструкций в северном исполнении.

В результате проведенных исследований на основе мелкодисперсной пыли электрофильтров алюминиевого производства (состав представлен в разделе 2.2) разработаны углеродфторсодержащие керамический флюс-добавка и флюс-добавка ФД-УФС (составы защищены патентами РФ №№ 2484936 и 2564801 [140], [141]) производство которых по ТУ 5929-007-01395874-2015 реализовано в условиях АО «Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций».

2.5 Исследование влияния углеродфторсодержащих флюс-добавок на макро-, микроструктуру и физико-механические свойства металла сварных швов и наплавленных слоев, выполненных с применением флюсов на основе заменителей природных материалов

До настоящего времени в России для сварки и наплавки низколегированных сталей широко применялись плавные флюсы иностранного производства типа АН-348. Существенным недостатком таких флюсов является их высокая стоимость в связи с использованием дорогостоящих природных материалов и затрат, связанных с подготовкой шихты к плавке и выплавкой флюса в специальных плавильных агрегатах. В связи с этим разработаны эф-

фективные заменители природных материалов, представляющие собой техногенные материалы отходы металлургических производств (шлаки производства силикомарганца) [200 – 207]. Флюсы на основе заменителей природных материалов в целом обеспечивают удовлетворительный уровень физико-механических свойств металла сварного шва, однако, являются окислительными и построены на принципах кремне-марганцево-окислительно-восстановительных процессов. В связи с этим продуктами данных реакций являются оксидные соединения кремния и марганца, повышающие уровень загрязненности металла сварного шва неметаллическими включениями и, как следствие, снижающие комплекс физико-механических свойств, особенно при низких отрицательных температурах.

В связи с этим проведены исследования влияния добавки углеродфторсодержащих материалов (ФД-УФС), оказывающих газозащитный и рафинирующий эффекты на макро-, микроструктуру и физико-механические свойства металла стальных сварных швов и наплавленных слоев при использовании флюсов на основе отходов металлургического производства. В экспериментах использовали углеродфторсодержащую флюс-добавку, примешиваемую к флюсу в соотношении 2, 4, 6, 8 %. Сварку (наплавку) под флюсами производили проволокой Св-08ГА с использованием сварочного трактора ASAW-1250 на образцах размером 500×75 мм толщиной 16 мм из листовой стали марки 09Г2С. Сварку проводили встык без скоса кромок с двух сторон по режиму сварочный ток $I_{св} = 700$ А; напряжение дуги $U_{д} = 30$ В; скорость сварки $V_{св} = 35$ м/ч, наплавку на режиме $I_{св} = 410$ А; $U_{д} = 27$ В; $V_{св} = 30$ м/ч.

Химический состав исследуемых смесей флюсов приведен в табл. 2.6, шлаковой корки – в табл. 2.7, химический состав металла сварных швов – в табл. 2.8.

Таблица 2.6 – Химический состав исследуемых смесей флюсов

Содержание ФД-УФС во флюсе, %	FeO	MnO	Ca	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	S	P	ZnO	F
2	0,40	8,01	15,80	50,08	11,55	7,39	0,77	0,63	0,22	0,008	0,002	1,30
4	0,91	7,90	17,72	46,63	10,32	6,63	1,10	0,68	0,24	0,01	отс.	1,95
6	0,81	7,68	16,79	43,64	11,27	5,71	2,25	0,65	0,34	0,01	0,003	4,04
8	0,46	7,46	16,00	43,64	11,86	5,56	2,30	0,60	0,33	0,01	0,002	3,96

Таблица 2.7 – Химический состав шлаковых корок

Содержание ФД-УФС во флюсе, %	FeO	MnO	Ca	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	S	P	ZnO	F
2	2,21	7,25	15,55	38,09	9,39	8,63	0,49	0,57	0,12	0,006	0,002	0,94
4	2,28	7,39	16,90	42,00	9,76	5,77	0,76	0,62	0,15	0,008	0,002	1,12
6	2,24	7,20	16,06	39,94	11,15	7,14	1,09	0,60	0,17	0,008	0,002	1,53
8	2,36	7,14	14,70	42,87	12,40	5,57	1,34	0,57	0,20	0,008	0,002	1,88

Таблица 2.8 – Химический состав металла сварных швов

Содержание ФД-УФС во флюсе, %	Массовая доля элементов, %									
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Nb	Al	S	P
2	0,09	0,62	1,40	0,02	0,06	0,09	0,014	0,023	0,020	0,008
4	0,10	0,60	1,34	0,02	0,07	0,08	0,010	0,013	0,023	0,009
6	0,12	0,66	1,43	0,02	0,06	0,10	0,011	0,012	0,027	0,008
8	0,13	0,65	1,36	0,03	0,06	0,09	0,013	0,013	0,024	0,008

Металлографические исследования макро- и микроструктуры и наличия неметаллических включений в металле сварного шва проводили в соответствии с методикой, изложенной в разделе 2.2 диссертации. Результаты исследований, приведены на рис. 2.38 и в табл. 2.9.

Наибольший уровень загрязненности неметаллическими включениями наблюдается в металле сварного шва, выполненным под флюсом без добавки углеродфторсодержащего материала.

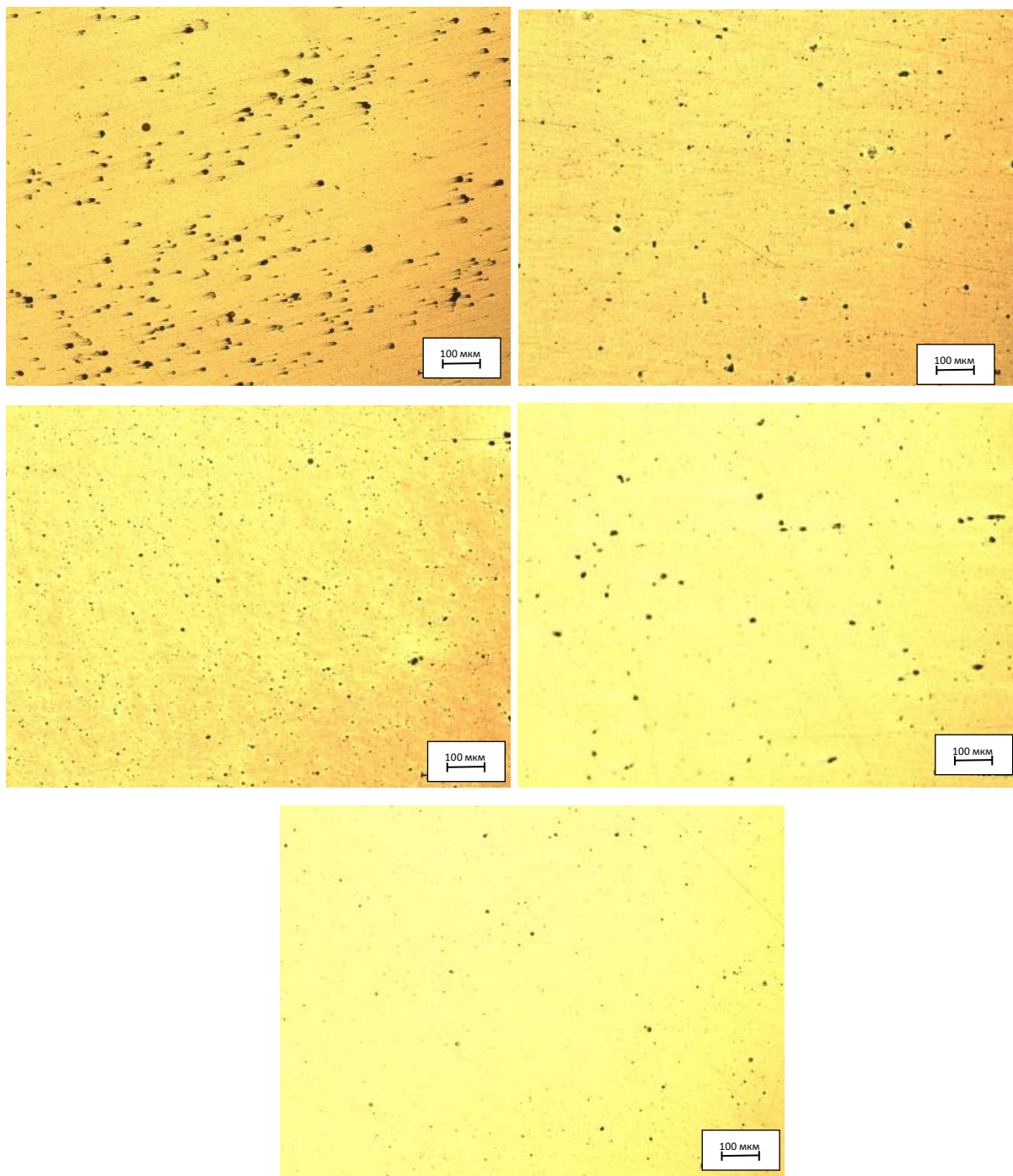


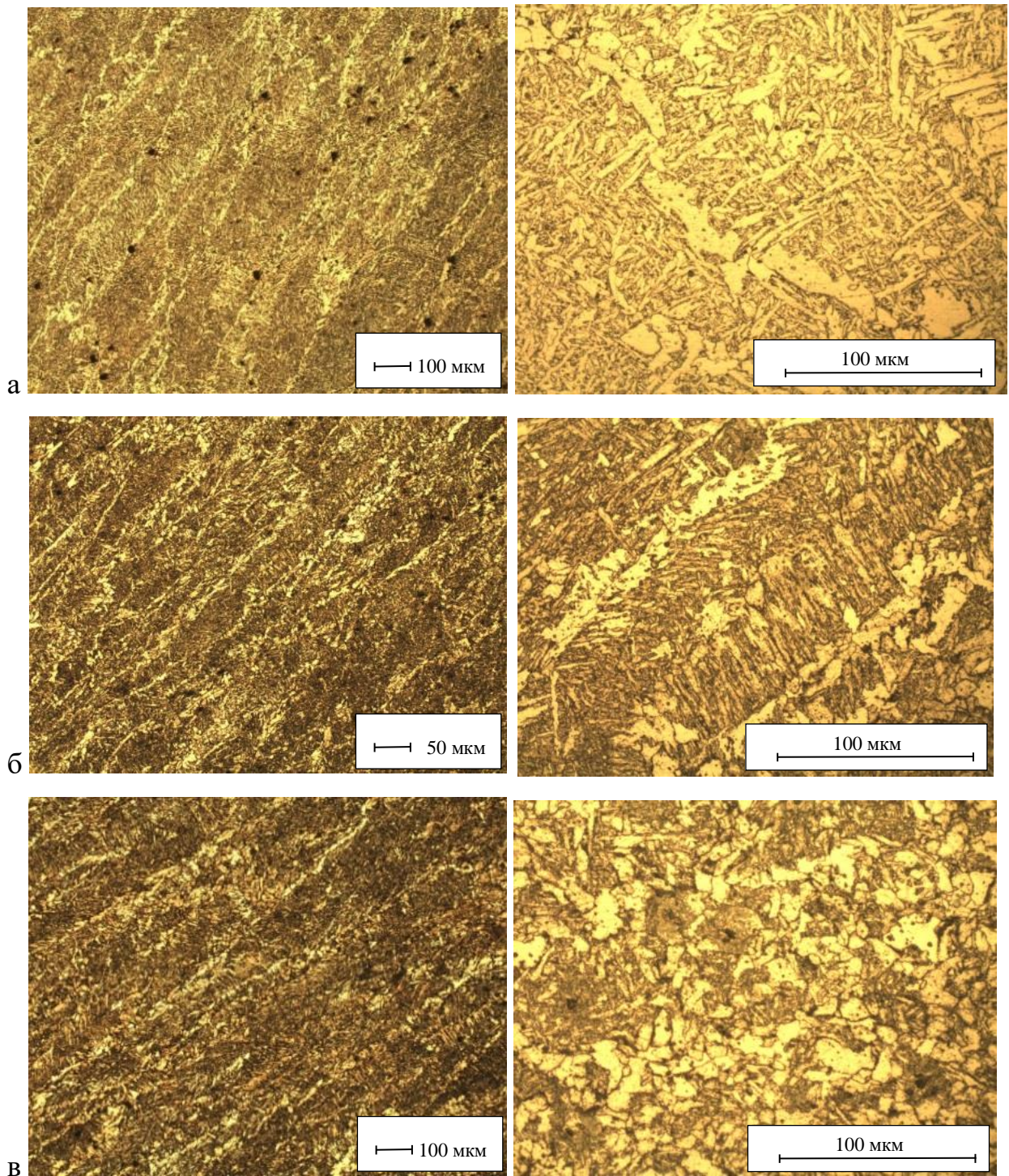
Рисунок 2.38 – Неметаллические включения в металле сварного шва при различном содержании углеродфторсодержащей добавки во флюсе: без добавки (а), 2 % (б), 4 % (в), 6 % (г), 8 % (д)

Введение добавки ФД-УФС снижает уровень загрязненности неметаллическими включениями, уменьшая их размер и количество. В исследуемых интервалах на снижение уровня загрязненности неметаллическими включениями эффективнее влияет использование добавки в количестве 8% [208].

Таблица 2.9 – Неметаллические включения в зоне сварных швов

Содержание ФД-УФС во флюсе, %	Неметаллические включения, балл		
	силикаты недеформирующиеся	силикаты хрупкие	оксиды точечные
2	2б, 4б, 5а	отс.	1а, 2а
4	2б, 4б	отс.	1а, 2а
6	2б, 4б, 1б	отс.	1а, 2а
8	2б	отс.	1а, 2а

Микроструктура металла сварного шва образцов приведена на рис. 3.2.



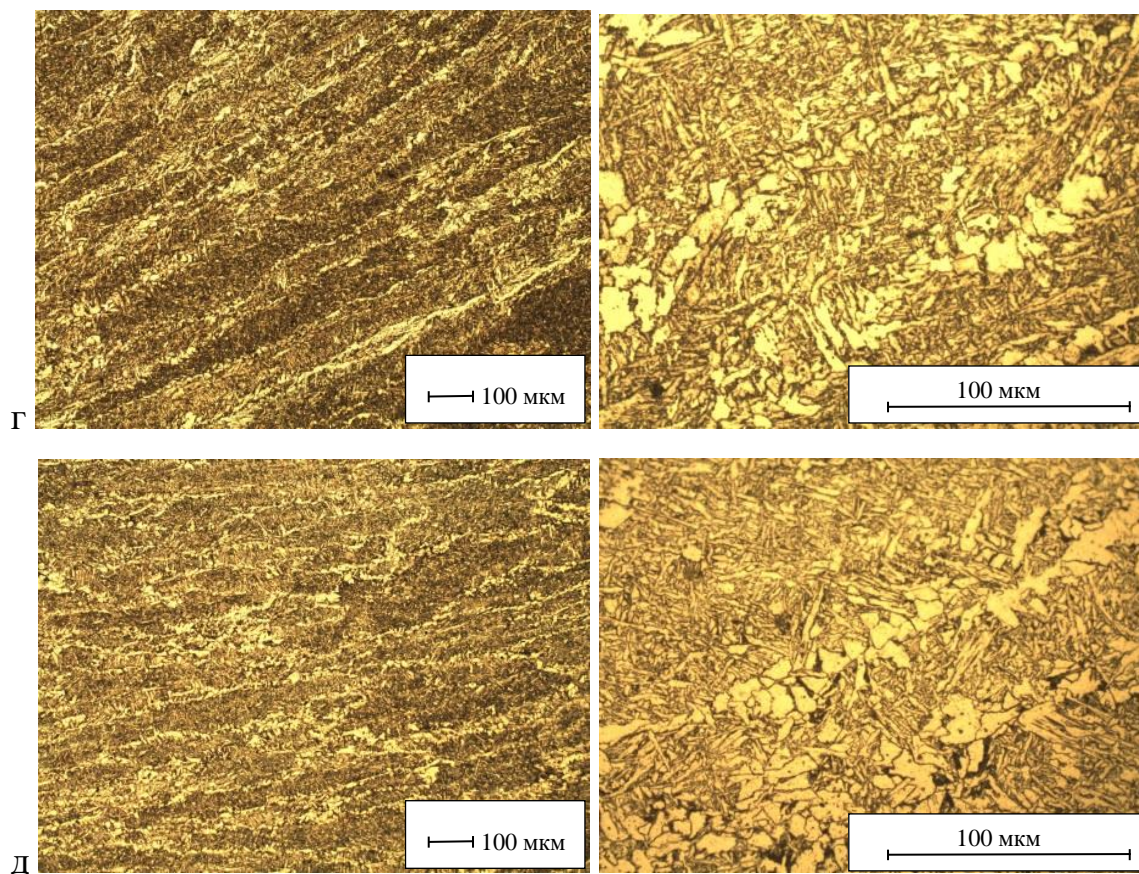


Рисунок 2.39 – Микроструктура металла сварного шва при различном содержании углеродфторсодержащей добавки во флюсе: без добавки (а), 2 % (б), 4 % (в), 6 % (г), 8 % (д)

Анализ результатов исследования показывает, что введение углеродфторсодержащей добавки в количестве до 8 % не оказывает существенного влияния на размер и морфологию структурных составляющих стали.

Результаты исследования механических свойств приведены в табл. 2.10 и на рис. 2.40. Из представленных данных следует, что увеличение содержания во флюсе ФД-УФС приводит к повышению комплекса физико-механических свойств металла сварного шва. В частности, при введении 6 % добавки во флюс при высоких значениях временного сопротивления разрыву и предел текучести относительное удлинение металла сварного шва возрастает фактически в 2 раза, ударная вязкость KCV при температуре +20 °C повышается на 36 %, а при температуре –20 °C повышается на 85 %.

Содержания кислорода и водорода в металле сварного шва в зависимости от содержания добавки ФД-УФС во флюсе представлены в табл. 2.11.

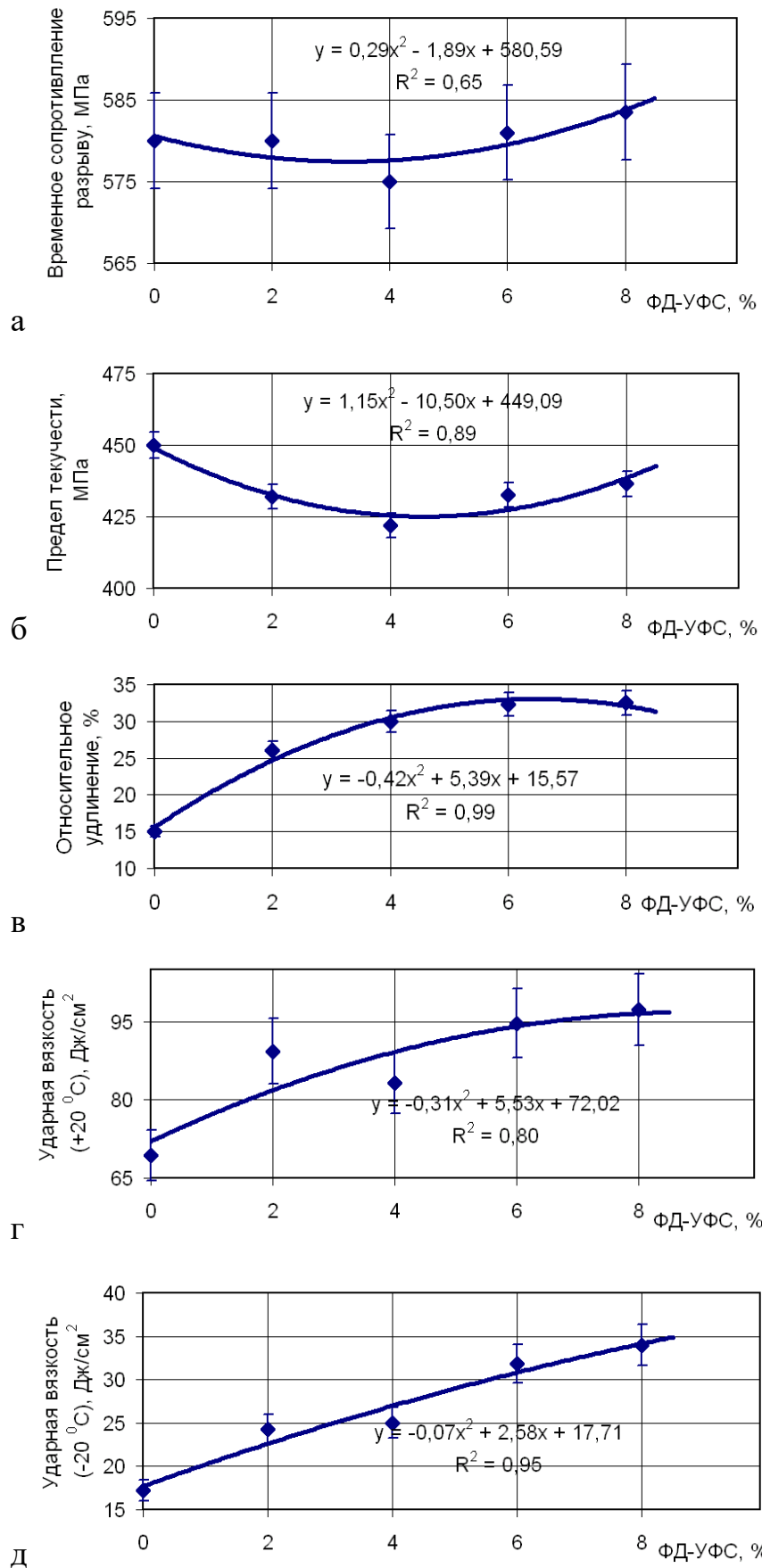


Рисунок 2.40 – Зависимости σ_b (а), σ_T (б), δ (в), KCV +20°C (г), и KCV +20°C (д) от содержания ФД-УФС при использовании флюсов на основе заменителей природных материалов

Таблица 2.10 – Механические свойства металла сварных швов

Сварной шов; сварка под флюсом	Временное сопротивле- ние разрыву (σ_B), МПа	Предел текуче- сти (σ_T), МПа	Относительное удлинение (δ), %	Ударная вязкость, Дж/см ²	
				при Т +20 ⁰ С св.швов, KCV	при Т -20 ⁰ С св.швов, KCV
Флюс на основе шлака силикомарганца	<u>580</u> 576-583	<u>450</u> 447-452	<u>15</u> 14-16	<u>69,3</u> 41-91	<u>17,2</u> 15-21
2% ФД-УФС	<u>580</u> 559-614	<u>432</u> 403-478	<u>26</u> 23-28	<u>89,3</u> 49-113	<u>24,3</u> 15-33
4% ФД-УФС	<u>575</u> 555-609	<u>422</u> 388-470	<u>30</u> 23-33	<u>83,2</u> 69-112	<u>25</u> 16-30
6% ФД-УФС	<u>581,0</u> 551-634	<u>432,7</u> 403-492	<u>32,3</u> 27-43	<u>94,7</u> 70-123	<u>31,8</u> 23-41
8% ФД-УФС	<u>583,5</u> 567-600	<u>436,5</u> 403-470	<u>35,5</u> 28-43	<u>97,3</u> 91-108	<u>34</u> 24-49

Примечание: числитель – средние значения; знаменатель – минимальные и максимальные значения.

Таблица 2.11 – Содержание кислорода и водорода в металле сварного шва

Флюс	О, ppm	О в сили- катах, ppm	О в алю- минатах, ppm	О в алюмоси- ликатах Са, си- ликатах Са и магниевого шпинелях, ppm	Н, см ³ /100г мет.
Флюс на основе шлака силикомарганца	<u>759,5</u> 684-835	628,25	41,3	46	<u>2,0</u> 1,94-2,10
2% ФД-УФС	<u>456</u> 443-469	361,3	45,2	7,6	<u>1,8</u> 1,75-1,89
4% ФД-УФС	<u>402,5</u> 390-415	310,65	60	22,95	<u>1,4</u> 1,34-1,44
6% ФД-УФС	<u>236,5</u> 229-244	155,1	42,85	21,75	<u>1,3</u> 1,26-1,35

Примечание. В числителе приведены средние значения содержания, в знаменателе представлены минимальные и максимальные значения.

При сварке под флюсом без добавки по сравнению с пробами с 6 % добавки массовая доля кислорода снижена в среднем с 759,5 ppm до 236,5 ppm. Фракционный газовый анализ (табл. 2.11, рис. 2.41) выявил, что массовая доля кислорода в силикатах с повышением содержания добавки во флюсе изменилась при сварке под флюсом без добавки по сравнению с пробами с 6 % добавки в среднем с 628,25 ppm до 155,1 ppm; в алюминатах, алюмосиликатах кальция, силикатах кальция и магниевых шпинелях значительных из-

менений не выявлено.

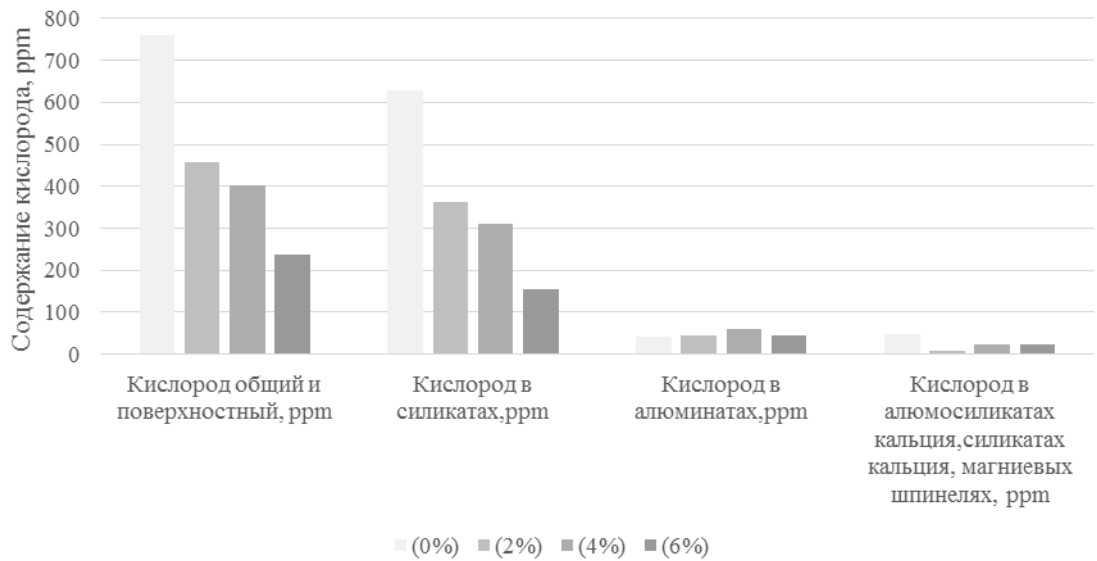


Рисунок 2.41 – Изменение концентрации общего и фракционного кислорода в зависимости от количества ФД-УФС

Содержание водорода в металле сварных швов представлено в табл. 2.11. Проведенный анализ выявил, что содержание водорода в металле шва уменьшилось с $2,0 \text{ см}^3/100\text{г}$ металла до $1,3 \text{ см}^3/100\text{г}$ металла (сварка под флюсом без добавки и с 6% добавки). Содержание азота при введении добавки существенно не изменилось и осталось на уровне 110-120 ppm.

На рис. 2.42 представлены зависимости относительного удлинения, ударной вязкости KCV $+20^\circ\text{C}$ и KCV -20°C от содержания кислорода и водорода в металле сварного шва при использовании флюсов на основе отходов ферросплавного производства и ФД-УФС. Анализ полученных данных показывает, что снижение содержания кислорода и водорода в металле сварного шва (получаемое посредством газозащитного и рафинирующего эффектов углеродфторсодержащей добавки ФД-УФС) приводит к значительному увеличению относительного удлинения и ударной вязкости.

Проводя сравнительный анализ данных, представленных в табл. 2.4, 2.5, 2.10, 2.11, на рис.2.29 – 2.33, 2.40, 2.42 и сопоставляя их с результатами исследований макро- и микроструктуры металла сварного шва можно сде-

лать вывод, что углеродфторсодержащие материалы, в частности добавка ФД-УФС универсальны и обеспечивают рафинирующий и газозащитный эффекты при различных базовых компонентах флюсов независимо от их происхождения (природное или техногенное).

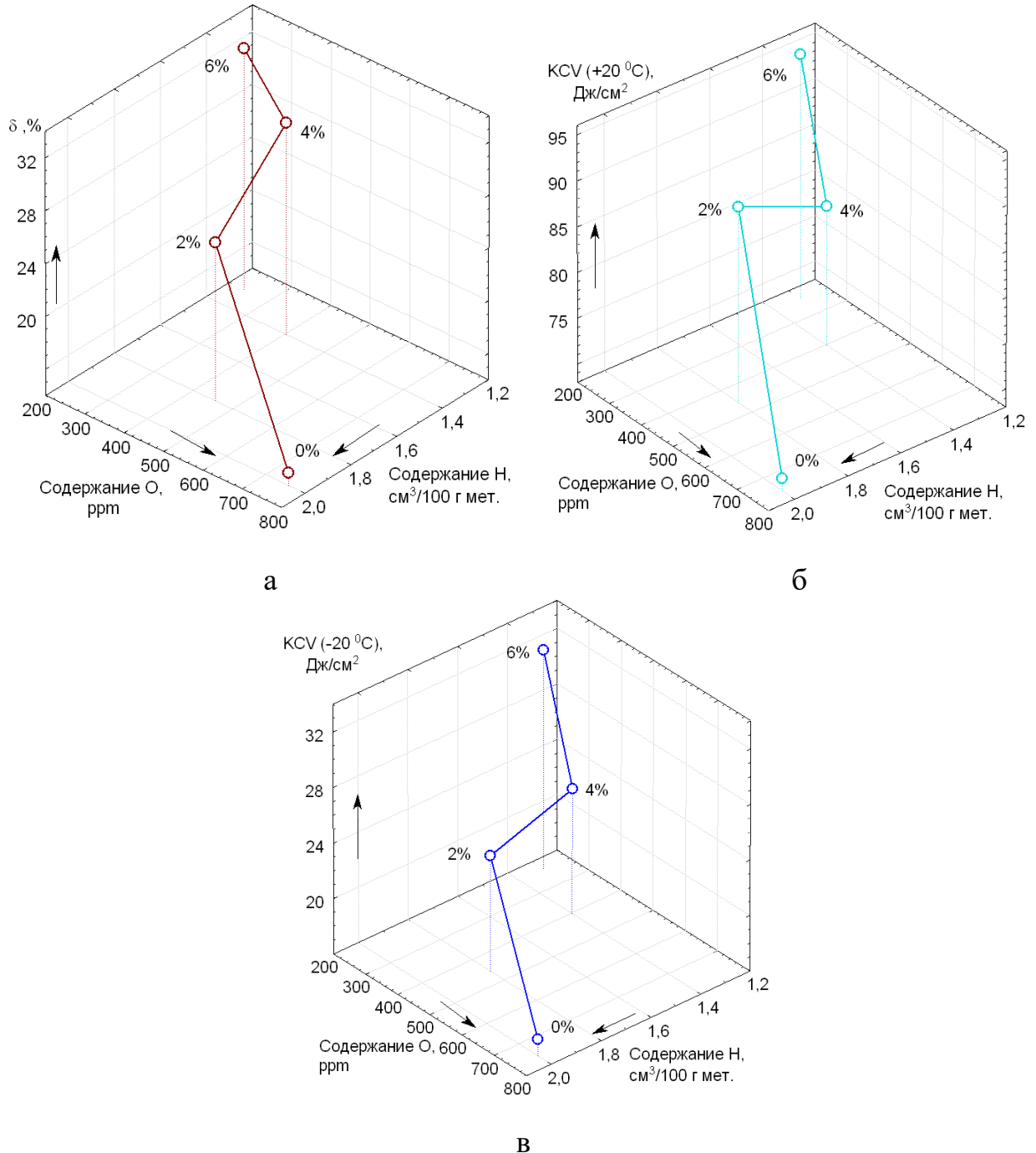


Рисунок 2.42 – Зависимости δ (а), $\text{KCV} +20^\circ\text{C}$ (б), и $\text{KCV} -20^\circ\text{C}$ (в) от содержания кислорода и водорода в металле сварного шва при использовании флюсов на основе заменителей природных материалов и ФД-УФС

В результате проведенных исследований на основе отходов ферросплавного производства (шлака производства силикомарганца) разработаны составы новых флюсов для сварки, которые защищены патентами РФ №№ 2576717, 2579412 [142, 143].

Выводы по Главе 2

1. Теоретически обосновано, что механизм и физическая природа влияния углеродфторсодержащих материалов на свойства металла сварных швов, наплавленных слоев покрытий, полученных электродуговым способом, основаны на рафинирующем и газозащитном эффекте соединений фтора и углерода. В соответствии с результатами проведенного термодинамического анализа, установлено, что введенный в систему расплав металла шва – оксидный расплав – газ углерод обладает повышенной активностью, вследствие высоких восстановительных свойств при $T = 1950 - 2600$ К способен раскислять металл и восстанавливать оксиды, находящиеся в металле и шлаке с образованием газообразных CO , CO_2 и существенным образом влиять на макроструктуру металла шва посредством снижения общего содержания неметаллических включений. В целях удаления водорода, снижения количества дефектов макроструктуры металла, при электродуговой наплавке и сварке под флюсом, использование в составе фторсодержащих флюсовых материалов соединения криолита (Na_3AlF_6) более целесообразно в сравнении с флюоритом (CaF_2), поскольку его прямое взаимодействие с водородом и кислородом металла более вероятно в стандартных условиях.

2. Анализ результатов металлографических исследований показывает, что введение углеродфторсодержащей добавки во флюсы АН-348, АН-60, АН-67 в исследуемых пределах не оказывает влияние на размер и форму структурных составляющих, а также на размер зерна.

3. Установлено, что наибольший уровень загрязненности неметаллическими включениями металла сварного шва наблюдается при использовании флюса АН-348 без добавок углеродфторсодержащего материала. В металле присутствует значительное количество темных непрозрачных неметаллических включений неправильной формы (частиц шлаков экзогенного происхождения), местами наблюдается значительное число вытянутых непрозрачных сульфидных включений серого цвета Fe_2S и MnS , а также гетерогенных окисульфидов с подложкой из кристаллов Al_2O_3 и оболочкой сульфидов. Введение углеродфторсодержащей добавки значительно снижает уровень загрязненности неметаллическими включениями, уменьшая их размер и количество. При сварке с применением флюса АН-60 без добавки углеродфторсодержащих материалов и с добавками такого отличия в количестве и размерах неметаллических включений в металле сварного шва не наблюдается. В структуре всех проб присутствуют точечные включения оксидов и силикатов, оценивающиеся 1–2 баллом по шкале ГОСТ 1778-70. При сварке под флюсом АН-60 без добавок размер неметаллических включений значительно меньше, чем при сварке под флюсом АН-348. Введение углеродфторсодержащей добавки во флюс АН-67 обеспечивает значительное снижение уровня загрязненности металла неметаллическими включениями.

4. Получены новые данные, и зависимости влияния количества углеродфторсодержащей добавки на временное сопротивление разрыву, предел текучести, относительное удлинение, ударную вязкость при отрицательных температурах и твердость металла сварных швов, выполненных с применением флюсов АН-348, АН-60 и АН-67. Анализ полученных результатов показывает, что уровень свойств повышается с увеличением содержания во флюсах добавки углеродфторсодержащих материалов. Использование углеродфторсодержащей добавки при сварке стали 09Г2С под флюсом АН-348 увеличивает показатели ударной вязкости KCU^{-40} на 80 %, АН-60 KCV^{-20} - на 40 %, АН-67 KCV^{-20} - на 40 %. Повышение ударной вязкости достигается без

роста концентрации углерода в сварном шве введением в состав флюсов до 6% углеродфторсодержащей добавки.

5. Установлено что массовая доля кислорода в металле сварного шва с повышением содержания углеродфторсодержащих добавок во флюсе уменьшается. При сварке под флюсом АН-348 без добавки углеродфторсодержащих материалов по сравнению с пробами с 10 % добавки массовая доля кислорода снижена в среднем с 534,8 ppm до 317 ppm, т.е. фактически в 1,7 раза. При сварке под флюсом АН-60 без добавки по сравнению с пробами с 8 % добавкой углеродфторсодержащих материалов она снижена в среднем с 958 ppm до 611 ppm, в 1,6 раза. При сварке под флюсом АН-67 без добавки по сравнению с пробами с 8 % добавки снижена в среднем с 520 ppm до 348,5 ppm, 1,5 раза. Содержание водорода в металле сварного шва уменьшается с 0,8 до 0,2 см³/100г металла в 4 раза (сварка с применением флюса АН-348 и с 10 % добавки углеродфторсодержащего материала), с 0,7 до 0,3 см³/100г металла в 2,3 раза (сварка с применением флюса АН-60 и с 8% добавки), с 1,1 до 0,2 см³/100г металла в 5 раз (сварка с применением флюса АН-67 и с 8% добавки). На содержание азота в металле сварного шва добавка во флюс углеродфторсодержащих материалов существенного влияния не оказывает. При сварке с применением флюса АН-348 содержание азота в металла сварного шва уменьшается с 89 ppm (3 % добавки) всего до 77 ppm (5 % добавки), а при сварке с применением флюсов АН-60 и АН-67 практически не изменяется.

6. Сопоставляя данные теоретических исследований, металлографического анализа, зависимостей свойств металла от количества добавок и содержания газов можно констатировать, что углеродфторсодержащие добавки во флюсы оказывая газозащитный и рафинирующий эффект снижают содержание кислорода и водорода в металле сварного шва, обеспечивают уменьшение количества неметаллических и газовых включений. Установлено, что углеродфторсодержащие материалы, в частности добавка ФД-УФС универсальны и обеспечивают рафинирующий и газозащитный эффекты при раз-

личных базовых компонентах флюсов не зависимо от их происхождения (природное или техногенное). В результате экспериментальных исследований доказана возможность удаления водорода из металла сварного шва в виде соединения HF.

7. Углеродфторсодержащие материалы, добавляемые во флюсы открывают новые возможности по созданию сварных соединений и наплавов, металл которых без дополнительного легирования обладает высокими прочностными свойствами при повышенных значениях ударной вязкости при отрицательных температурах. Этот уникальный комплекс свойств востребован при изготовлении сварных резервуаров для нефтепродуктов и аналогичных конструкций в северном исполнении.

ГЛАВА 3 МЕХАНИЗМЫ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ АБРАЗИВНОЙ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ЭЛЕКТРОДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ, НАПЛАВЛЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ УГЛЕРОДФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВЫХ ПРОВОЛОК

Газозащитный и рафинирующий эффекты углеродфторсодержащих материалов открывают широкие возможности по использованию их в составе порошковых проволок и применению для создания электродуговым способом покрытий (наплавов) на детали оборудования, работающие в условиях интенсивных изнашивающих воздействий. В главе представлены результаты исследования механизмов и закономерностей влияния углеродфторсодержащих материалов в составе порошковых проволок на макро-, микроструктуру и свойства металла износостойких наплавов [209 – 219].

3.1 Исследование влияния углеродфторсодержащих материалов на макро-, микроструктуру, твердость и абразивную износостойкость наплавов порошковой проволоки системы Fe-C-Si-Mn-Cr-V-Mo

На основе порошковой проволоки системы Fe-C-Si-Mn-Cr-V-Mo (Нп-25Х5ФМС) с использованием углеродфторсодержащей добавки (пыли газоочистки алюминиевого производства, состав представлен в разделе 2.2 диссертации) разработан новый состав наплавочного материала [209 – 219]. Для исследования макро-, микроструктуры твердости и абразивной износостойкости металла наплавленных слоев проведена серия лабораторных экспериментов. В качестве материала для сравнения выбран состав, в котором вместо углеродфторсодержащей добавки используется аморфный углерод. Наплавку проводили на пластины из стали 09Г2С в 6 слоев под флюсом АН-67 по ГОСТ Р 52222-2004 при силе тока 600 А, скорости наплавки 15 м/ч и напряжении 32 В.

Составы шихты порошковых проволок (без порошкообразного железа) приведены в табл. 3.1. Образец сравнения № 401 содержит аморфный уг-

лерод, экспериментальные образцы №№ 402 – 407 различное количество углеродфторсодержащего материала.

Таблица 3.1 – Расчетный химический состав экспериментальных порошковых проволок типа 25X5ФМС

№	Содержание порошка, г**					
	Углерод-* и углеродфторсодержащий компонент	Ферросили-кохром FeSiCr15	Ферромарганец ФМн78А	Ферросилиций ФС75	Феррованадий ФВ40У 0,6	Ферромolibден ФМо60
401	34,2*	59	9	17,3	6	14
402	11,6					
405	30,0					
406	37,5					
407	45,0					

Примечание: ** – остальное порошок железа.

Химический состав наплавленного металла определяли рентгенофлуоресцентным методом в ЦКП «Материаловедение» СибГИУ на спектрометре XRF-1800 и атомно-эмиссионным методом на спектрометре ДФС-71. Полученный в результате наплавки химический состав металла приведен в табл. 3.2, полученных шлаковых корок в табл. 3.3.

Таблица 3.2 – Химический состав наплавленного металла

№	Содержание элементов, масс. %												
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	V	Al	Co	Nb
401	0,30	1,37	1,44	0,012	0,023	5,66	0,06	0,04	0,89	0,37	0,026	0,02	0,003
402	0,36	1,36	1,49	0,015	0,023	5,12	0,06	0,04	1,05	0,34	0,010	0,03	0,004
405	0,38	1,57	1,77	0,010	0,022	5,54	0,07	0,05	1,09	0,38	0,030	0,03	0,007
406	0,44	1,75	1,72	0,017	0,022	5,38	0,07	0,05	1,03	0,45	0,030	0,03	0,008
407	0,45	2,00	1,90	0,019	0,022	5,28	0,08	0,08	1,04	0,46	0,025	0,03	0,010

Таблица 3.3 – Химический состав шлаков

Образец	Массовая доля элементов, %													
	FeO	MnO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	S	P	WO ₃	ZnO	F	
401	3,79	6,69	27,68	45,32	7,35	7,24	0,43	Отс.	0,17	0,013	0,028	0,007	0,95	
402	1,95	6,87	29,11	44,88	8,02	7,58	0,43	Отс.	0,16	0,011	0,031	0,006	0,88	
405	2,14	6,62	28,07	46,59	10,08	3,01	0,67	0,39	0,27	0,012	0,012	0,004	1,03	
406	2,02	6,53	27,45	45,08	10,29	2,72	0,70	0,37	0,26	0,011	0,071	0,005	1,16	
407	2,30	6,54	27,73	45,60	10,06	2,80	0,62	0,33	0,26	0,011	0,030	0,003	0,96	

Из табл. 3.2 видно, что для образцов, наплавленных проволокой с более высоким содержанием углеродфторсодержащих материалов, характерен рост содержания в металле углерода, кремния и марганца.

Микроструктура металла наплавленных слоев представлена на рис. 3.1 и 3.2. Металлографические исследования показывают, что микроструктура, наплавленного порошковой проволокой марки 25Х5ФМС слоя, имеет феррито-перлитную структуру (65 % перлита, 35 % феррита), а именно, перлитные колонии, по краям которых расположены области структурно-свободного феррита. По всей поверхности шлифа расположены карбиды хрома. Карбидная сетка однородная (исходя из данных ГОСТ 8233-56). В соответствии с ГОСТ 1778-70 по шкале неметаллических включений образцы №№ 402, 405, 406, 407 имеют балл загрязнения оксидами точечными 4а, образец № 401 – 3а (рис. 3.2).

Измерение твердости исследуемых образцов выполняли по методу Роквелла в соответствии с требованиями ГОСТ 9013-59. Скорость истирания наплавленного слоя металла определяли путем проведения испытаний на износ на машине 2070 СМТ-1 по схеме диск-колодка. Диапазоны измерения частоты вращения вала нижнего образца (диапазон А) $75 - 750 \text{ мин}^{-1}$, момент трения (диапазон I) $1 - 10 \text{ Н}\cdot\text{м}$. Результаты исследования твердости и износостойкости представлены в табл. 3.4 и 3.5.

В целях оценки рафинирующего эффекта проводилось определение содержания водорода в металле наплавленных слоев (табл. 3.6), поскольку он является одной из причин образования холодных трещин в наплавках. Установлено, что, как и в экспериментах по использованию углеродфторсодержащего материала (пыли газоочистки алюминиевого производства) в качестве составляющих сварочных флюсов, описанных в работах [136 – 139, 219 – 221], наблюдается снижение содержания водорода в наплавленном слое при увеличении содержания последнего материала (образцы 402 – 407). При этом наибольшая концентрация водорода в металле получена при использовании аморфного графита (образец 401).

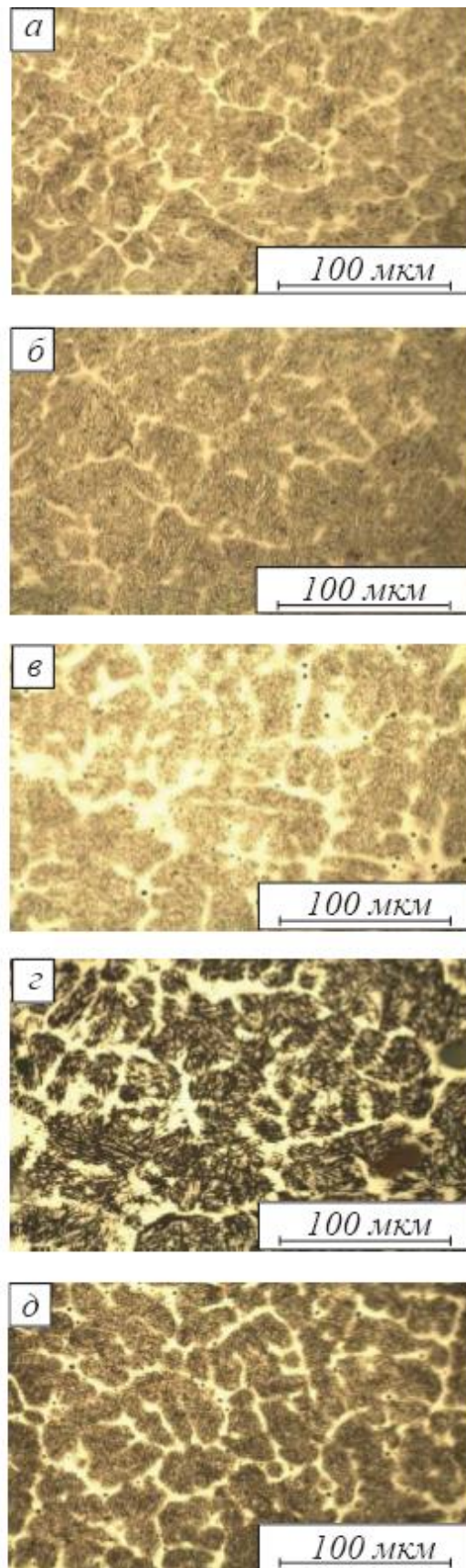


Рисунок 3.1 – Микроструктура металла наплавленных слоев образцов 401 (а), 402 (б), 405 (в), 406 (г), 407 (д)

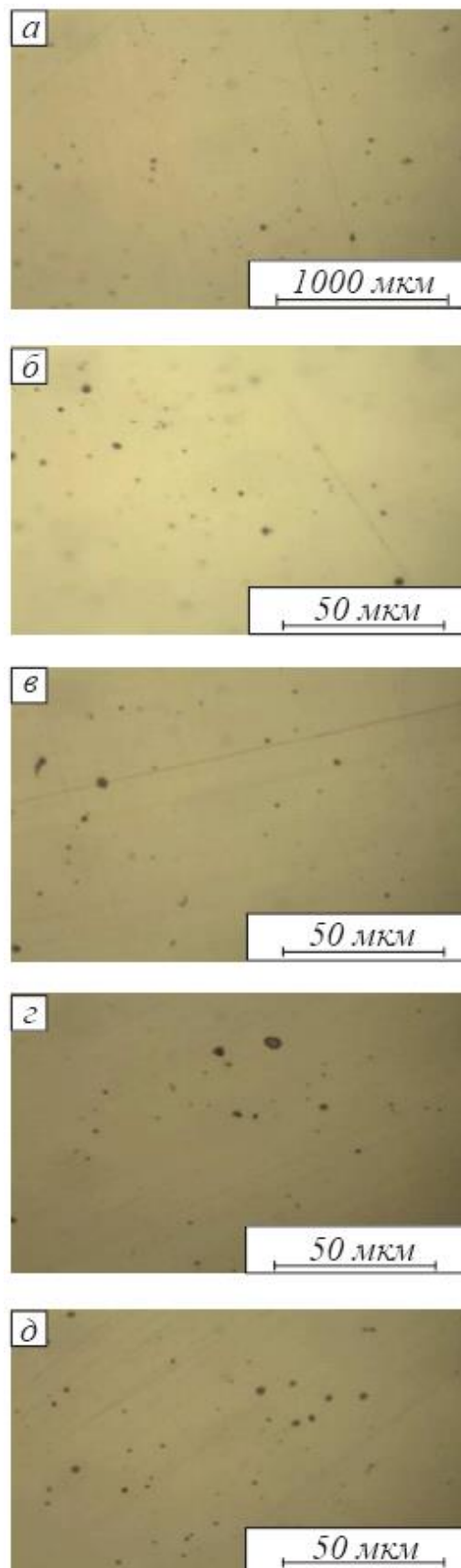


Рисунок 3.2 – Неметаллические включения в металле наплавленных слоев образцов 401 (а), 402 (б), 405 (в), 406 (г), 407 (д)

Таблица 3.4 – Твердость наплавленных слоев

Образец	Твердость HRC замера										Среднее значение, HRC
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
401	51,6	59,4	57,3	57,8	54,9	55,6	49,2	56,2	58,8	56,9	55,77
402	70,2	59,2	64,0	60,6	57,5	64,1	58,2	52,8	64,8	61,3	61,27
405	70,1	67,6	73,5	70,7	74,8	69,1	65,6	68,5	65,9	71,6	68,94
406	78,2	70,2	72,0	69,4	72,8	73,5	71,6	72,3	71,5	74,1	73,36
407	77,3	75	75,6	77,1	74,6	76,8	84,3	80,5	79,5	77,9	77,56

Таблица 3.5 – Результаты исследования износостойкости

Образец	V, об/мин	F, Н	τ, час	n	Масса образца, г		ΔГ, г	ΔГ/n, г/оборот
					до истирания	после истирания		
401	20	30	4	3694	100,9136	99,9705	0,9431	$2,5530 \cdot 10^{-4}$
402	20	30	4	4120	63,0023	62,0132	0,9891	$2,4007 \cdot 10^{-4}$
405	20	30	4	4500	105,3891	104,4902	0,8988	$1,9973 \cdot 10^{-4}$
406	20	30	4	3700	97,9529	97,3048	0,6481	$1,7516 \cdot 10^{-4}$
407	20	30	4	3710	84,6780	84,0459	0,6321	$1,7037 \cdot 10^{-4}$

Примечание: V – скорость; F – нагрузка; τ – время истирания; n – число оборотов; ΔГ – разница массы до и после истирания.

Таблица 3.6 – Содержание водорода в наплавленном металле

№ образца	[H], см ³ /100г
401	3,00
402	2,50
405	1,80
406	1,74
407	1,65

Анализ данных, представленных в табл. 3.6 показывает, что увеличение содержания в порошковой проволоке углеродфторсодержащего материала сопровождается снижением содержания водорода 2,5 до 1,65 см³/100 г. Металлографический анализ показал, что при установленном содержании водорода в наплавленном слое не было обнаружено пористости и трещин. Удаление водорода из наплавляемого слоя проходит как за счет соединений водорода с фтором, так и за счет экстрагирования его пузырьками оксида углерода.

На рис. 3.3 представлена зависимость износа от твердости металла наплавленных слоев. Для наплавки порошковой проволокой системы Fe-C-Si-Mn-Cr-V-Mo исследуемого состава характерна обратная, фактически линейная зависимость износа от твердости металла.

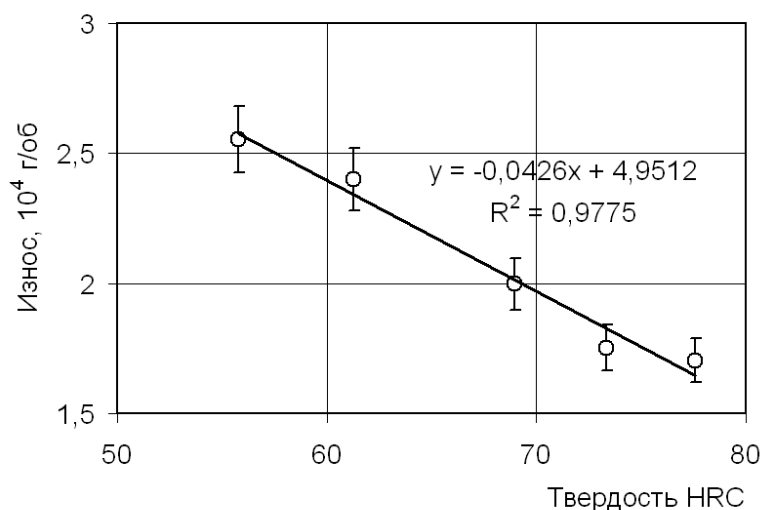


Рисунок 3.3 – Зависимость износа от твердости металла наплавленных слоев

Для металла исследуемых образцов характерны идентичные структурно-фазовые состояния при существенном (фактически в 1,5 раза) различии твердости и износостойкости. На рис. 3.4 в графическом виде представлены элементный состав, содержание водорода и твердость исследуемых образцов. Для образца 407 обладающего максимальной твердостью, характерны максимальные (из исследуемых составов) содержания C, Si, Mn, V, Nb и минимальное содержание водорода. Минимальная твердость характерна для образца 401, он содержит минимальное количество C, Si, Mn, Mo, Nb и максимальное содержание водорода. Сопоставляя результаты исследований микроструктуры и химического состава металла наплавленных слоев можно сделать вывод, что повышение твердости и износостойкости металла реализовано посредством твердорастворного упрочнения и упрочнения частицами второй фазы.

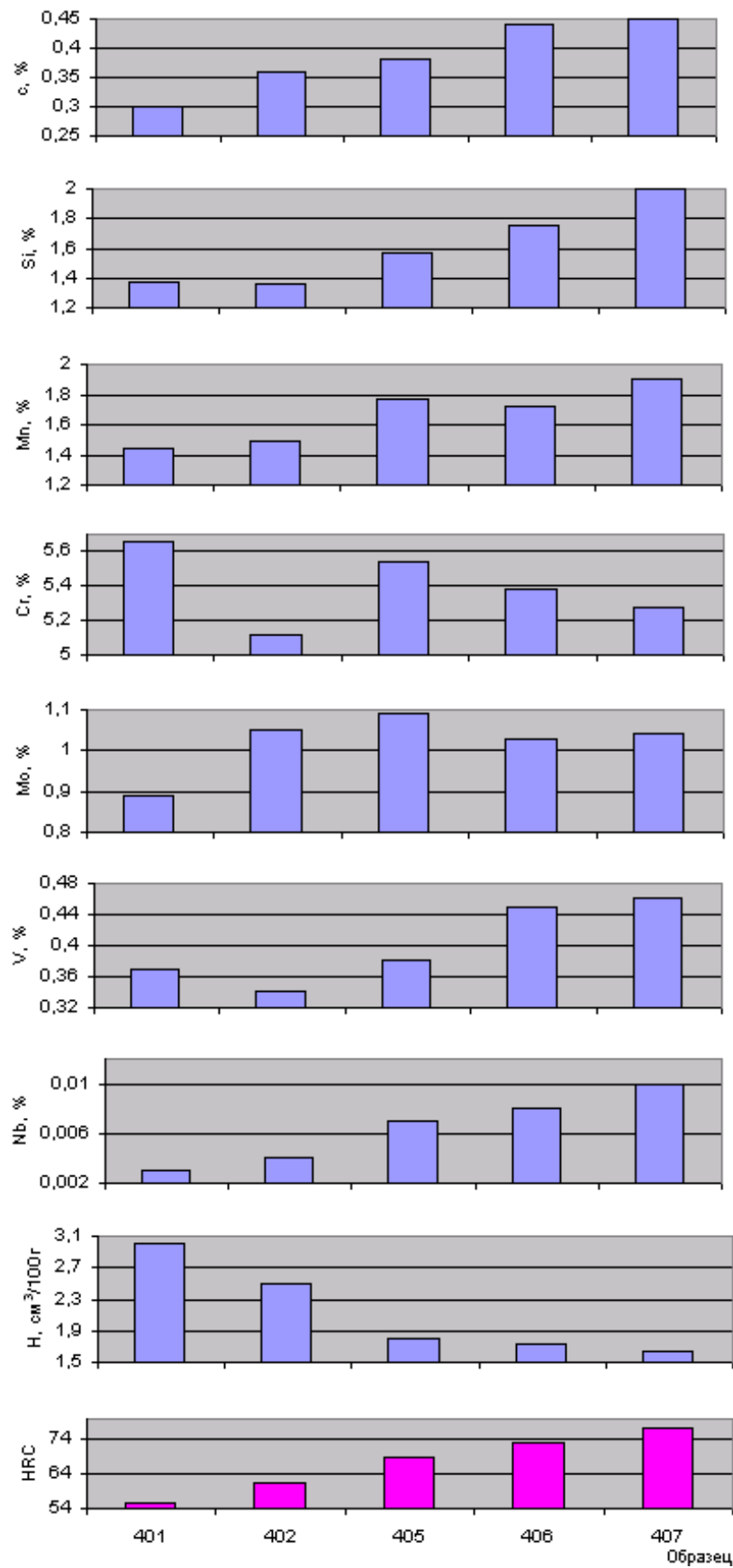


Рисунок 3.4 – Элементный состав, содержание водорода и твердость исследуемых образцов №№ 401, 402, 405, 406, 407

3.2 Исследование влияния углеродфторсодержащих материалов на макро-, микроструктуру, твердость и абразивную износостойкость наплавов порошковой проволоки системы Fe-C-Si-Mn-Cr-W-V

В настоящее время для наплавки стальных валков для горячей прокатки, ножей резки металла, бойков молотов, тормозных шкивов и аналогичных по назначению деталей и изделий широко применяется порошковая проволока марки ПП-Нп-35В9Х3СФ по ГОСТ 26101-84 системы Fe-C-Si-Mn-Cr-W-V. Она обладает высокими износостойкостью при повышенных температурах, термической стойкостью и сопротивляемостью ударам. Однако, из-за большого количества легирующих элементов ($> 10 \%$) данная порошковая проволока обладает плохой свариваемостью со сталями других марок, и склонна к образованию неметаллических включений.

На основе порошковой проволоки ПП-Нп-35В9Х3СФ с использованием углеродфторсодержащей добавки (пыли газоочистки алюминиевого производства, состав представлен в разделе 2.2 диссертации) разработан новый состав наплавочного материала [212, 214, 215 – 218]. Для исследования макро-, микроструктуры твердости и абразивной износостойкости металла наплавленных слоев проведена серия лабораторных экспериментов.

Наплавку образцов проводили на пластины стали марки 09Г2С с использованием сварочного трактора ASAW-1250 и порошковой проволоки на основе марки 35В9Х3СФ в 5 слоев при режиме: сила тока 600 А, напряжение 32 В, скорость наплавки 15 м/ч.

Составы шихты порошковых проволок (без порошкообразного железа) приведены в табл. 3.7. Образец сравнения № 403 содержит аморфный углерод, экспериментальные образцы №№ 404 – 410 различное количество углеродфторсодержащего материала.

Полученные в результате наплавки химический состав металла приведен в табл. 3.8, шлаковых корок в табл. 3.9.

Таблица 3.7 – Расчетный химический состав экспериментальных порошковых проволок типа 35В9Х3СФ

Образец	Содержание порошка**, г					
	углерод-* и углеродфторсодержащий компонент	ферросиликохром FeCrSi15	ферромарганец ФМн78А	ферросилиций ФС75	феррованадий ФВ40У 0,6	ферромолибден ПВП-1
403	22,5*	17,5	5,5	6,6	2,0	52,5
404	7,50					
408	15,00					
409	18,75					
410	22,95					

Примечание: ** – остальное порошок железа.

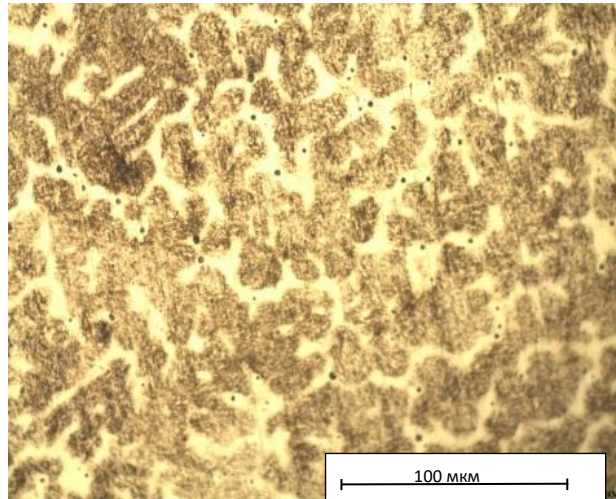
Таблица 3.8 – Химический состав наплавленного металла

Образец	Массовая доля элементов, масс. %													
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	V	W	Al	Co	Nb
403	0,21	1,39	1,56	0,011	0,022	4,25	0,37	0,04	0,05	0,36	7,12	0,02	0,02	0,01
404	0,24	1,08	1,17	0,010	0,026	4,50	0,37	0,04	0,05	0,58	7,62	0,02	0,02	0,01
408	0,34	1,43	1,55	0,018	0,026	4,88	0,37	0,05	0,04	0,28	7,74	0,01	0,04	0,01
409	0,38	1,32	1,30	0,015	0,026	4,44	0,36	0,05	0,03	0,25	7,76	0,07	0,03	0,01
410	0,44	1,41	1,70	0,021	0,026	4,48	0,38	0,06	0,04	0,31	7,61	0,01	0,04	0,01

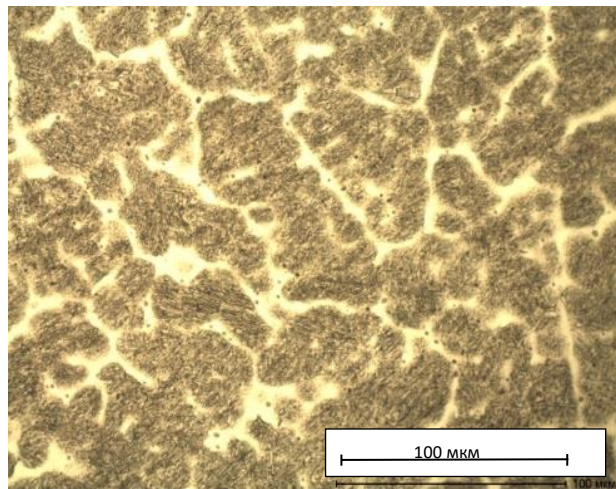
Таблица 3.9 – Химический состав шлаков

Образец	Массовая доля элементов, масс. %									
	FeO	MnO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	S	P	WO ₃	ZnO
403	2,09	6,90	29,02	44,72	8,32	6,84	0,18	0,011	0,52	0,005
404	2,82	6,84	28,95	44,14	7,71	7,44	0,15	0,011	0,56	0,005
408	2,65	6,54	26,59	45,51	10,04	2,74	0,27	0,011	0,65	0,003
409	2,21	6,66	26,89	45,68	10,07	2,79	0,28	0,011	0,63	0,005
410	2,65	6,55	26,74	45,94	10,66	2,72	0,28	0,011	0,68	0,002

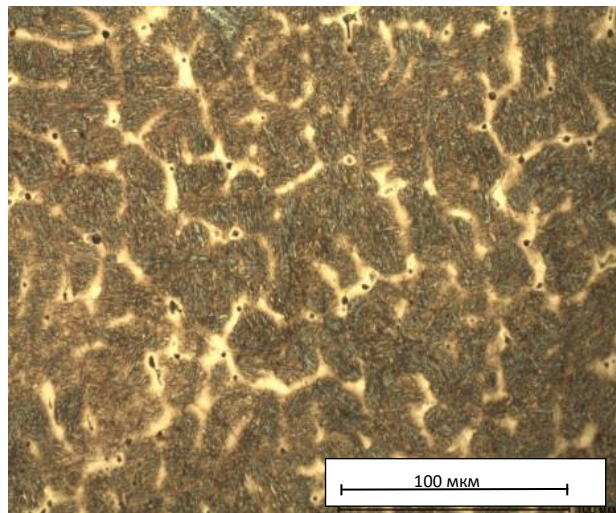
Микроструктура металла наплавленных слоев приведена на рис. 3.5, характер неметаллических включений на рис. 3.6. Металлографические исследования показывают, что микроструктура наплавленного порошковой проволокой марки 35В9Х3СФ слоя имеет феррито-перлитную структуру, а именно, перлитные колонии, по краям которых расположены области структурно-свободного феррита. Использование углеродфторсодержащего материала взамен аморфного углерода способствует снижению пористости, существенных изменений в макроструктуре и уровне загрязненности металла неметаллическими включениями не наблюдается.



а



б



в

Рисунок 3.5 – Микроструктура металла наплавленных слоев образцов 403 (а), 408 (б), 410 (в)

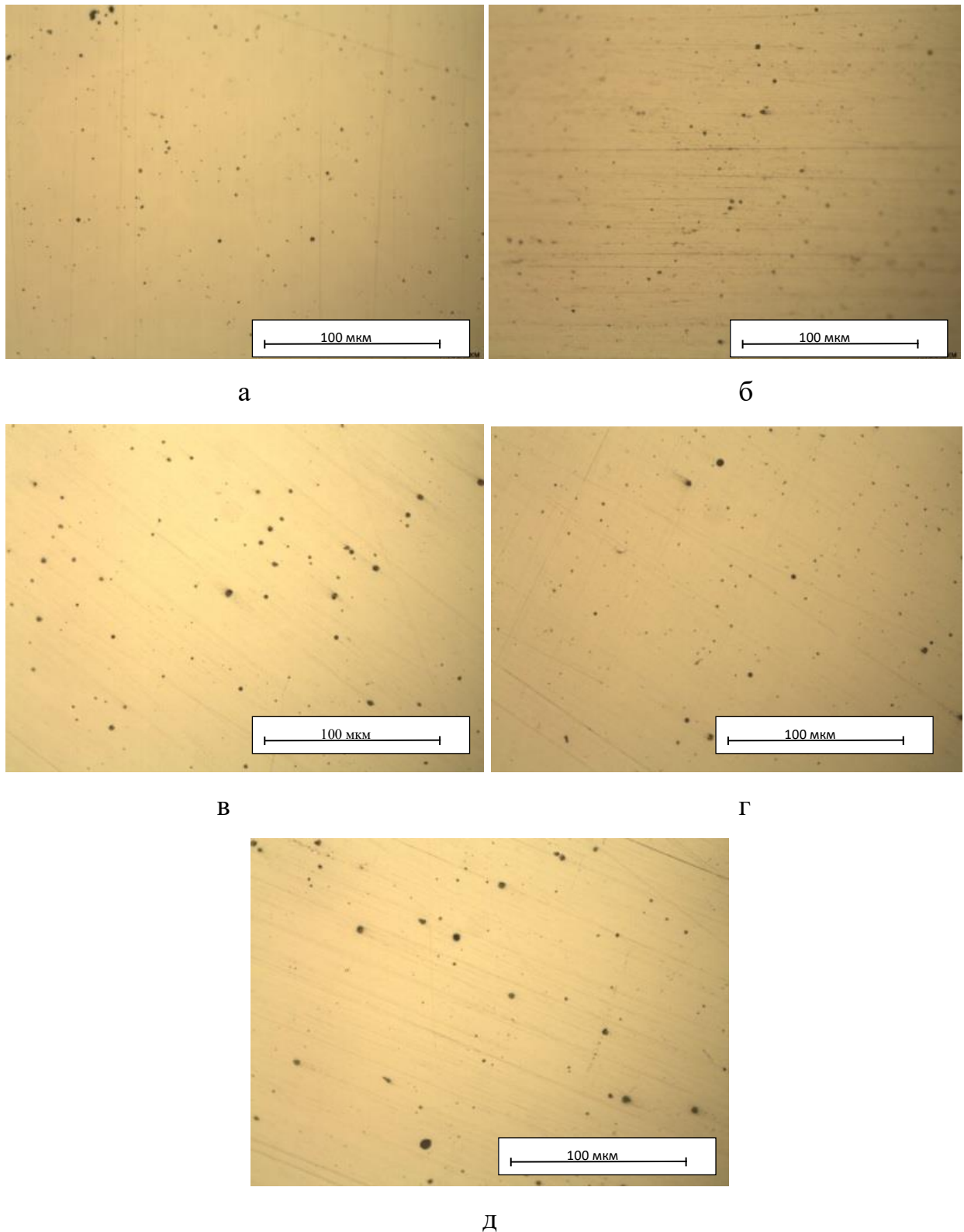


Рисунок 3.6 – Неметаллические включения в металле наплавленных слоев образцов 403 (а), 404 (б), 408 (в), 409 (г), 410 (д)

Результаты исследования твердости и износостойкости металла наплавленных слоев, выполненных с использованием методик, представленных в разделе 3.1 диссертации представлены в табл. 3.10 и 3.11.

Таблицы 3.10 – Результаты исследования твердости металла наплавленных слоев

Образец	Твердость HRC замера										Среднее значение, HRC
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
403	67,2	65,7	70,6	71,2	67,5	73,9	73,7	68,7	70,2	68,9	69,96
404	70,7	66,7	66,4	72,8	68,7	76,7	70,1	71,4	72,6	71,6	70,77
408	73,0	77,0	77,1	75,7	75,4	74,7	70,4	76,7	76,7	79,4	75,61
409	80,2	79,9	80,7	79,8	76,2	79,3	78,0	79,1	70,5	77,8	78,95
410	79,8	79,7	81,3	82,6	78,3	80,0	80,8	79,8	80,1	83,0	80,54

Таблицы 3.11 – Результаты исследования износостойкости металла наплавленных слоев

Образец	V, об/мин	F, Н	τ, час	n	Масса образца, г		ΔГ, г	ΔГ/n, г/оборот
					до истирания	после истирания		
403	20	30	4	4040	131,7113	130,5138	1,1975	$2,9641 \cdot 10^{-4}$
404	20	30	4	3780	92,9542	92,3861	0,5681	$1,5029 \cdot 10^{-4}$
408	20	30	4	4500	88,0431	87,3815	0,6616	$1,4702 \cdot 10^{-4}$
409	20	30	4	3570	91,0994	90,6043	0,4951	$1,3868 \cdot 10^{-4}$
410	20	30	4	3520	77,6019	77,2340	0,3679	$1,0451 \cdot 10^{-4}$

Примечание: V – скорость; F – нагрузка; τ – время истирания; n – число оборотов; ΔГ – разница массы до и после истирания.

На рис. 3.7 представлена зависимость износа от твердости металла наплавленных слоев. Для наплавки порошковой проволокой системы Fe-C-Si-Mn-Cr-W-V исследуемого состава характерно значительное (фактически в 2 раза) повышение износостойкости металла при замене в составе порошковой проволоки аморфного углерода на углеродфторсодержащую добавку при этом твердость металла образцов № 403 и № 404 находится на уровне 70 HRC. В табл. 3.12 представлены данные по содержанию водорода в наплавленном металле. Анализ данных показывает, что увеличение содержания в порошковой проволоке углеродфторсодержащего материала сопровождается

снижением содержания водорода 4,4 до 1,2 см³/100 г, т.е. фактически в 3,7 раза.

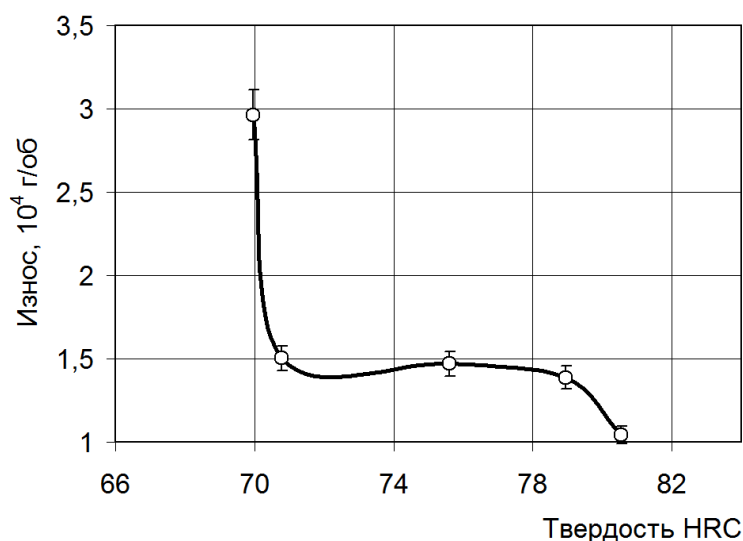


Рисунок 3.7 – Зависимость износа от твердости металла наплавленных слоев

Таблица 3.12 – Содержание водорода в наплавленном металле

№ образца	[H], см ³ /100г
403	4,4
404	2,3
408	2,0
409	1,9
410	1,2

Для металла исследуемых образцов характерны идентичные структурно-фазовые состояния, при существенном различии твердости и износостойкости. Увеличение твердости с 70 до 80 HRC сопровождается снижением износа почти в 3 раза. На рис. 3.8 в графическом виде представлены элементный состав, содержание водорода и твердость исследуемых образцов. Для образца 410 обладающего максимальной твердостью, характерны максимальные (из исследуемых составов) содержания C, Si, Mn и минимальное содержание водорода.

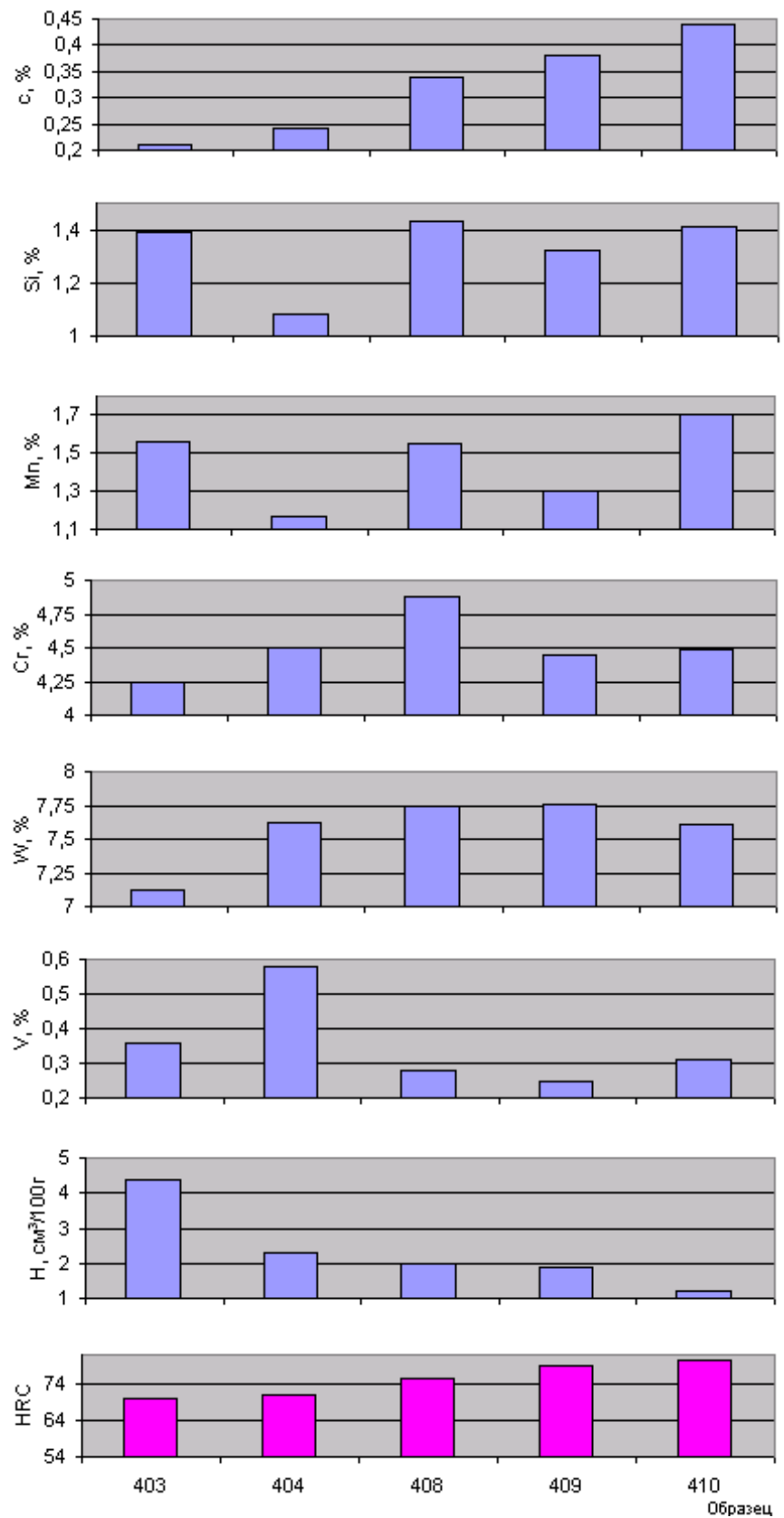


Рисунок 3.8 – Элементный состав, содержание водорода и твердость исследуемых образцов №№ 403, 404, 408, 409, 410

Минимальная твердость характерна для образца 403. Он содержит минимальное количество C, Cr, W и максимальное содержание водорода. Сопоставляя результаты исследований микроструктуры и химического состава металла наплавленных слоев можно сделать вывод, что повышение твердости и износостойкости металла реализовано посредством твердорастворного упрочнения и упрочнения частицами второй фазы.

В результате проведенных исследований установлено, что замена аморфного углерода на углеродфторсодержащий материал в составе порошковой проволоки марки ПП-Нп-35В9Х3СФ системы Fe-C-Si-Mn-Cr-W-V приводит к уменьшению пористости металла наплавленных слоев, связанному со снижением содержания водорода в металле, повышению твердости и износостойкости последнего.

3.3 Исследование макро-, микроструктуры, твердости и абразивной износостойкости наплавов, выполненных порошковой проволокой, содержащей вольфрамовые руды

Углеродфторсодержащие материалы, обладая восстановительной способностью, расширяют возможность применения в составе порошковых проволок различных рудных материалов, реализуя тем самым концепцию прямого легирования металла наплавленных слоев. В связи с этим проведены исследования макро-, микроструктуры, твердости и абразивной износостойкости наплавов, выполненных с применением проволоки, содержащей вольфрамовые руды.

В качестве восстанавливаемого материала использовали вольфрамовый концентрат марки КШ-4 по ГОСТ 213-83 производства ОАО «Горнорудная компания «АИР» с содержанием 54 % WO_3 , руду с содержанием 0,372 % WO_3 и «хвосты» обогащения руды с содержанием 0,07 % WO_3 .

В качестве углеродфторсодержащего материала применяли пыль газоочистки алюминиевого производства. В качестве кремниевого восстановите-

ля-наполнителя порошковой проволоки использовали порошок кремния КР-1 по ГОСТ 2169-69 $Si \geq 98\%$. Наплавку проводили с применением флюса из шлака производства силикомарганца.

Наплавку осуществляли с использованием трактора ASAW 1250. Режимы наплавки $I_n = 430 - 490$ А, $U_d = 30 - 32$ В, $V_n = 26 - 28$ м/ч. Количество наплавленных слоев – 5.

Химический состав наплавленного металла приведен в табл. 3.13, химический состав шлаковых корок, полученных после наплавки, представлен в табл. 3.14.

Таблица 3.13 – Химический состав наплавленного металла

№ серии образ- цов	Массовая доля элементов, %										
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Ti	W	V	Mo	Co
11	0,05	0,02	0,16	0,04	0,03	0,08	0,001	1,04	0,001	0,002	0,006
111	0,29	0,25	0,50	0,07	0,12	0,12	0,001	1,29	0,001	0,002	0,006
112	0,35	0,31	0,49	0,07	0,12	0,13	0,001	0,67	0,008	0,005	0,007
331	0,13	0,15	0,43	0,06	0,12	0,11	0,001	1,90	0,01	0,03	0,007
441	0,26	0,31	0,43	0,06	0,12	0,10	0,002	0,58	0,01	0,03	0,006
551	0,11	0,34	0,38	0,05	0,12	0,09	0,001	0,02	0,01	0,03	0,005
661	0,23	0,46	0,33	0,05	0,12	0,08	0,001	0,01	0,01	0,02	0,005
2	0,05	0,19	0,36	0,02	0,06	0,08	0,001	5,47	0,01	0,02	0,003

Таблица 3.14 – Химический состав шлаковых корок

№ Об.	Массовая доля элементов, %												
	FeO	MnO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	F	C	S	P	WO ₃
111	2,82	3,64	14,24	28,40	18,86	18,29	0,62	0,09	11,37	<0,1	0,047	0,018	0
112	2,97	3,41	14,48	28,95	19,42	18,92	0,63	0	11,86	<0,1	0,048	0,017	0
331	3,39	4,03	13,63	27,44	18,11	17,80	0,67	0,01	11,71	<0,12	0,05	0,02	0,07
441	2,76	3,31	14,04	27,33	18,26	17,92	0,65	0	11,67	<0,12	0,05	0,02	0
551	2,22	3,00	13,77	26,90	16,87	16,46	0,52	0,04	10,39	<0,12	0,03	0,02	0,001
661	3,02	2,87	13,02	31,21	19,30	17,04	1,11	0,20	11,67	<0,12	0,07	0,02	0,001

Из табл. 3.13 и 3.14 видно, что углеродфторсодержащие материалы обеспечивают восстановление и прямое легирование стали вольфрамом в количестве до 5,47 %.

На рис. 3.9 представлены результаты металлографических исследований. Структура образца №11 перлитно-ферритная (пластинчатый перлит), величина зерна (определяемая по ГОСТ 5639-82) соответствует 3 номеру (рис. 3.9 а). Наблюдаются включения типа глобулярных оксидов и одиночных глобулярных оксидов (группы D и DS соответственно). Данные неметаллические включения представляют собой точечные (3 – 4 балла) и строчечные оксиды (1 балл). Образец 111 (рис. 3.9 б) имеет выраженную видманштеттову структуру с тонкими иглами, отходящими от ферритной сетки, расположенной по границам исходных аустенитных зёрен. Размер зёрен соответствует 3 – 4 номеру. Образец 112 (рис. 3.9 в) - видманштеттова структура с тонкими иглами, отходящими от ферритной сетки, расположенной по границам исходных аустенитных зёрен. Размер зёрен соответствует 4 номеру. Образец 331 (рис. 3.9 г) - зернистая феррито-карбидная структура. Размеры карбидов находятся в пределах 1 – 5 мкм. Образец 441 (рис. 3.9 д) - видманштеттова структура со значительным количеством тонких игл, внутри зерен. Размер зёрен соответствует 3 номеру. Образец 551 (рис. 3.9 е) - структура, состоящая главным образом из феррита с небольшими участками перлита. Образец 661 (рис. 3.9 ж) - видманштеттова структура с массивными иглами и толстой ферритной сеткой. Размер зёрен соответствует 3 номеру.

При введении кремния в состав проволоки (образец 2) и восстановлении кремнием получены следующие результаты. Величина зерна 3 – 2 номер. В образце наблюдаются включения типа глобулярных оксидов и одиночных глобулярных оксидов (группы D и DS соответственно). Данные неметаллические включения представляют собой точечные (4 – 5 балла) и строчечные оксиды (1 балл). Структура образца 2 после травления перлитно-ферритная (пластинчатый перлит) (рис. 3.9 з).

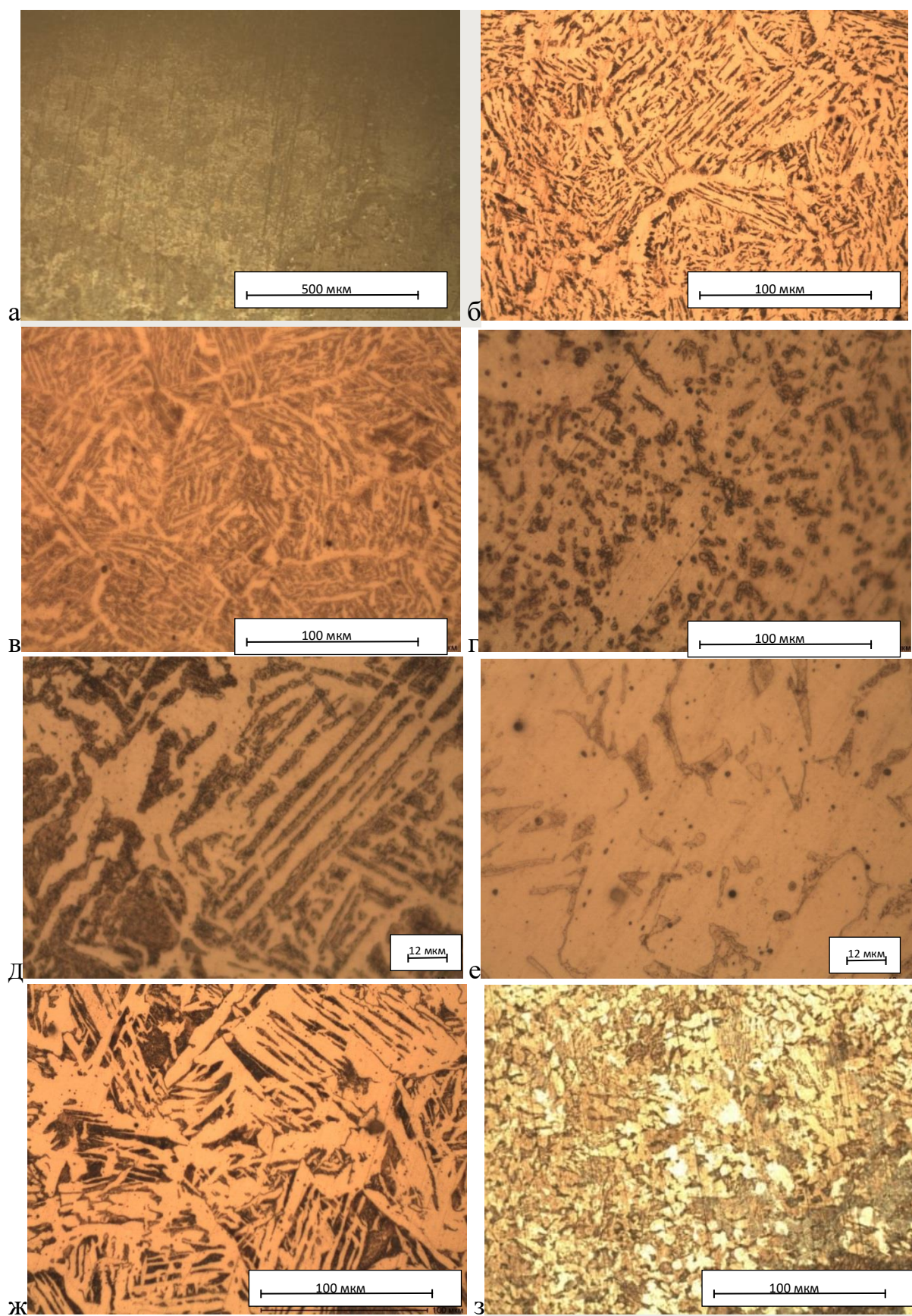


Рисунок 3.9 – Микроструктура металла образцов №№: 11(а), 111 (б), 112 (в), 331 (г), 441 (д), 551 (е), 661 (ж), 2 (з)

Таким образом, исследования показали принципиальную возможность восстановления оксидов вольфрама из руд углеродсодержащим восстановителем и получения в наплавляемом слое карбидов вольфрама с размерами в пределах 1 – 5 мкм.

Дальнейшие исследования продолжены в направлении замены восстановленных вольфрамсодержащих составляющих в порошковых проволоках на вольфрамсодержащие оксидные концентраты [224].

Проведено исследование восстановления вольфрама при использовании порошковых вольфрамсодержащих проволок типа Е и Н по классификации МИС [225 – 228].

В качестве наполнителя в проволоках использовали порошки: кремния КР-1 по ГОСТ 2169-69, марганца МР-0 по ГОСТ 6008—82, хрома ПХА-1М по ТУ 14-1-1474-75, ванадия ВЭЛ-1 по ТУ 48-0533-71, никеля ПНК-1л5 по ГОСТ 9722-97, алюминия ПАП-1 по ГОСТ 5494-95, вольфрама ПВТ по ТУ 48-19-72-92, железного порошка ПЖВ-1 по ГОСТ 9849-86. В ряде проволок, взамен порошка вольфрама использовали вольфрамовый концентрат марки КШ-4 по ГОСТ 213-83 производства ОАО «Горнорудная компания «АИР» и в качестве углеродфторсодержащего восстановителя пыль газоочистки алюминиевого производства. Изготовление проволоки диаметром 5 мм проводилось на лабораторной установке. Для наплавки использовали трактор ASAW 1250. Режимы наплавки $I_n = 400 - 450$ А, $U_d = 32 - 36$ В, $V_n = 24 - 30$ м/ч.

Наплавка производилась под слоем флюса АН-26С и флюса, изготовленного из шлака производства силикомарганца, количество наплавленных слоев – 5.

Твердость определяли по методу Роквелла и Виккерса. Измерение твердости по Роквеллу осуществляли в соответствии с требованиями ГОСТ 9013-59. С целью изучения свойств отдельных участков микроструктуры стали использовали метод определения микротвердости структурных составляющих в соответствии с требованиями ГОСТ 9450-76. Исследования проводили на цифровом микротвердомере модели *HVS-1000* с автоматической по-

воротной головкой и цифровым отображением данных. Для каждого образца проводили 10 измерений микротвердости, выполняемые следующим образом. В поверхность предварительно протравного металлографического шлифа вдавливался наконечник, имеющий форму четырехгранной алмазной пирамиды. Нагрузка составляла 1Н. После снятия нагрузки определяли число твердости в соответствии с длинами диагоналей полученного отпечатка. Расчет числа твердости по Виккерсу, его отображение на экране компьютера и сохранение изображения с отпечатком были выполнены автоматически благодаря подключению CCD – камеры к компьютеру с платой видеозахвата и соответствующим программным обеспечением анализа изображений.

В исследованиях использовали две серии образцов. В первой применяли порошковые вольфрамсодержащие проволоки, по классификации МИС, типа Н (образцы №789 и 22), во второй – типа Е (образцы №721 и 722). В состав шихты проволоки вводили порошок вольфрама ПВТ (металлический вольфрам) (образцы №789 и 721) и вольфрамовый концентрат марки КШ-4 (вольфрам в виде оксидов) (образцы №22 и 722). Химический состав металла наплавленных слоев представлен в табл. 3.15.

Таблица 3.15 – Химический состав наплавленного металла

№ Об.	Массовая доля элементов, %														
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Ti	W	V	Mo	Al	Nb	Co	S	P
789	0,08	0,31	1,21	0,10	0,46	0,16	0,003	6,07	0,11	0,07	0,023	0,010	0,001	0,054	0,007
22	0,08	0,32	1,60	0,13	4,52	0,19	0,009	11,21	0,38	3,78	0,022	0,010	0,002	0,052	0,007
721	0,10	0,69	0,67	5,14	0,25	0,06	0,007	3,41	0,17	0,01	0,041	0,010	0,001	0,051	0,007
722	0,09	0,39	0,55	3,99	0,21	0,07	0,002	3,32	0,09	0,01	0,021	0,013	0,001	0,083	0,008

Оценка уровня загрязненности неметаллическими включениями исследуемых наплавленных слоев выявила присутствие оксидных неметаллических включений, в частности силикатов недеформирующихся и оксидов точечных (табл. 3.16, рис. 3.10). Для всех образцов отмечено наличие оксидов

точечных и силикатов недеформирующихся, не оказывающих сильного негативного влияния на свойства и допустимых при использовании исследуемой порошковой проволоки.

Использование вольфрамового концентрата взамен порошка вольфрама в составе шихты проволоки типа Е и Н практически не влияет на уровень загрязненности наплавленного слоя неметаллическими включениями.

Таблица 3.16 – Характеристики структуры, неметаллических включений и микротвердость наплавленного слоя

Номер образца	Загрязненность неметаллическими включениями, балл		Величина бывшего зерна аустенита, номер	Мартенсит, балл	Микротвердость, НV
	силикаты недеформирующиеся	оксиды точеные			
789	2б, 1б, 3б	1а, 2а	3, 4	–	464
22	1б, 2б, 3б	1а	7	–	474
721	1б, 2б, 2а	1а	5	8	793
722	2б, 1б, 2а	1а	5, 6	7, 8	920

Металлографический анализ наплавленного слоя показал, что при введении в состав шихты проволоки порошка вольфрама (образец №789) структура наплавленного слоя представляет собой игольчатый бейнит и аустенит остаточный (рис. 3.11 а, б). Величина бывшего зерна аустенита по шкале зернистости соответствует номерам 3, 4 (табл. 3.16).

В результате использования вольфрамового концентрата взамен порошка вольфрама (образец № 22) структурными составляющими наплавленного металла являются феррит и перлит. Величина бывшего зерна аустенита по шкале зернистости соответствует номеру 7 (рис. 3.11 в, г). Таким образом, введение в шихту проволоки вольфрамового концентрата взамен порошка вольфрама способствует значительному уменьшению величины первичного зерна аустенита.

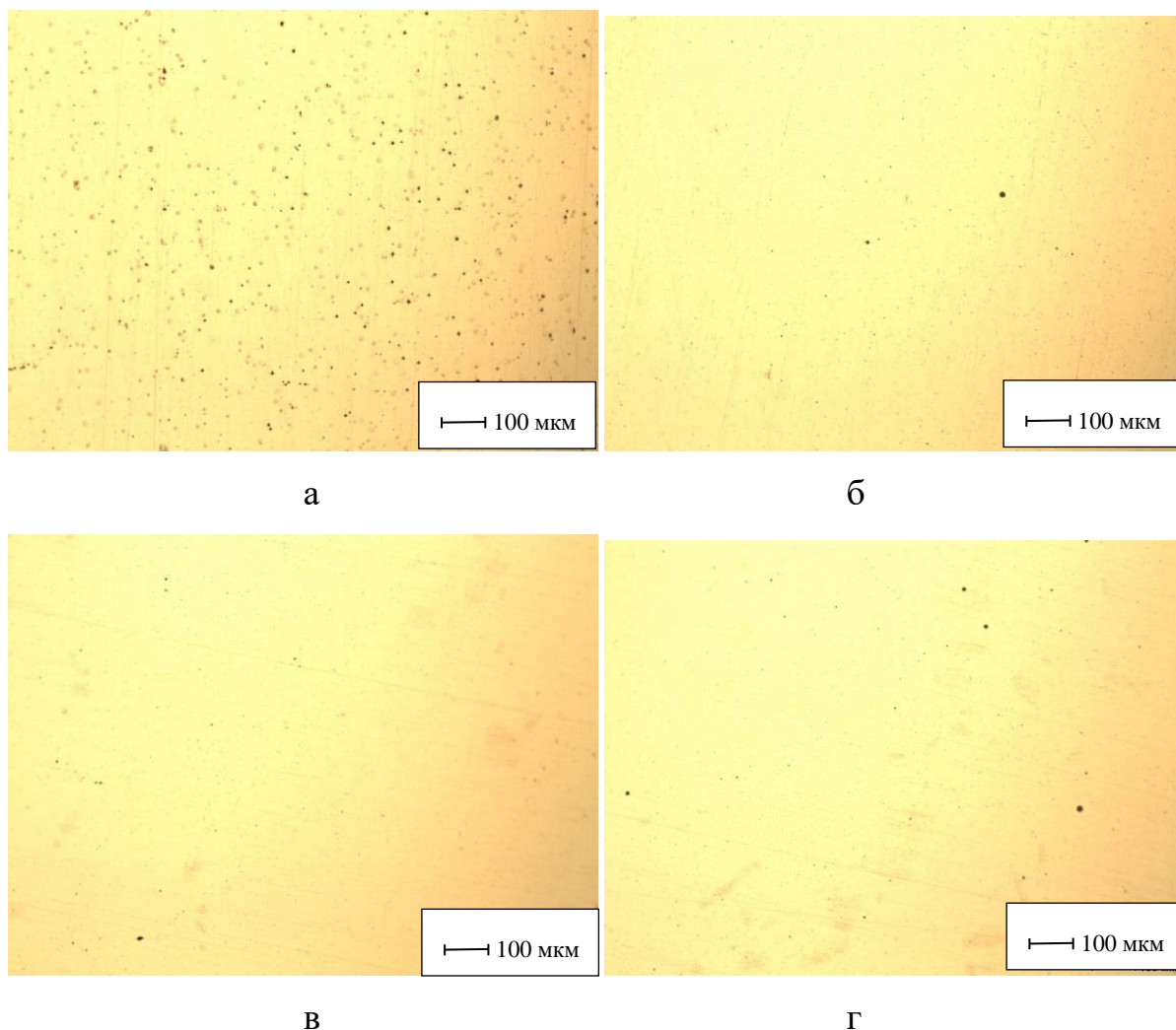


Рисунок 3.10 – Характер неметаллических включений в металле наплавленного слоя образцов №№: 789 (а), 22 (б), 721 (в), 722 (г)

Металлографические исследования наплавленного слоя порошковой проволокой типа Е (образцы №721 и 722) показали, что его микроструктура представляет собой крупноигльчатый мартенсит и аустенит остаточный (рис. 3.11 д – з). Средняя микротвердость мартенсита в структуре наплавленного металла находится в пределах 793 – 920 НV.

В данном случае использование вольфрамового концентрата, взамен порошка вольфрама, способствует незначительному измельчению игл мартенсита и уменьшению величины бывшего зерна аустенита.

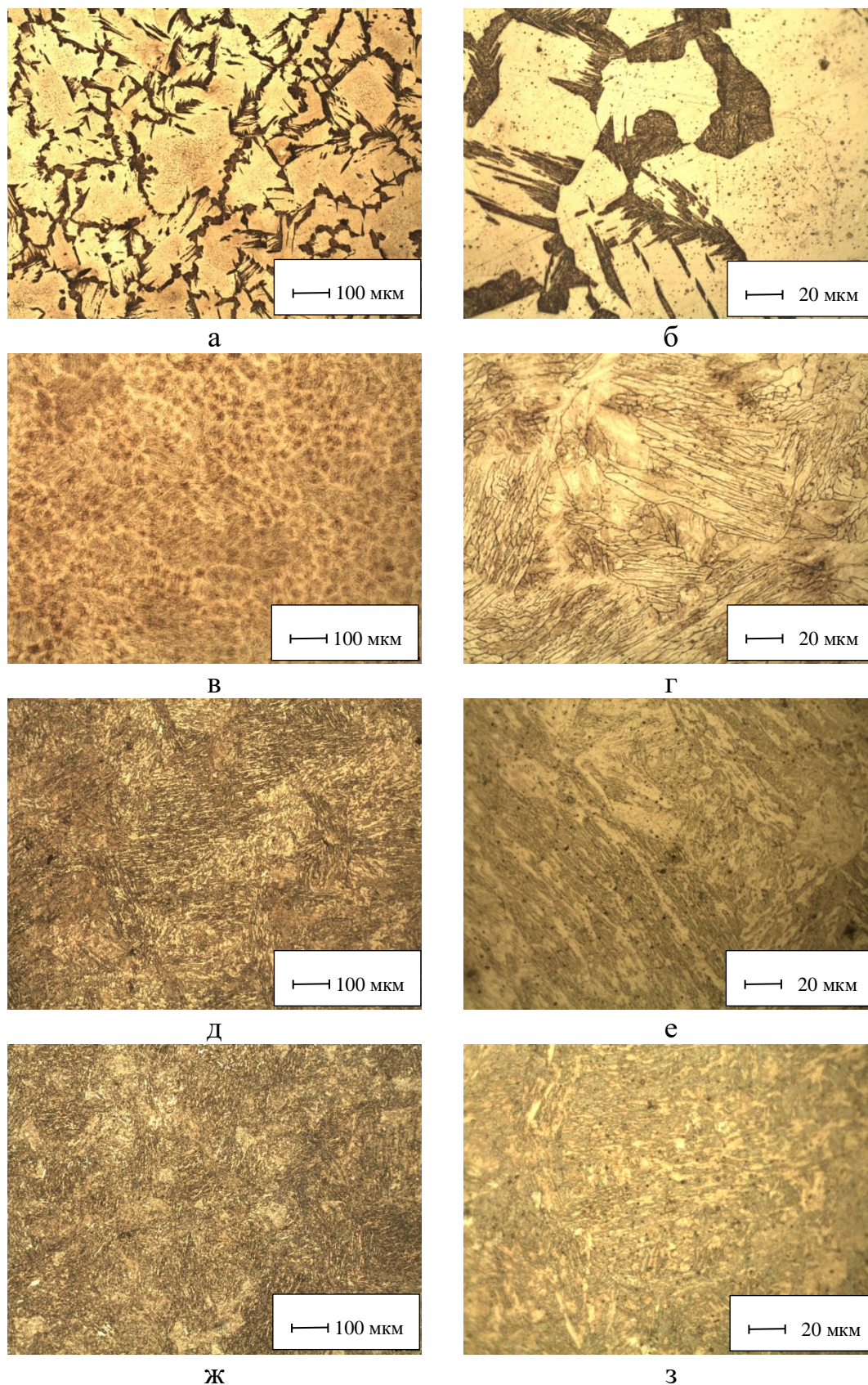


Рисунок 3.11 – Микроструктура металла наплавленных слоев образцов №№: 789 (а, б), 22 (в, г), 721 (д, е), 722 (ж, з)

В структуре металла, наплавленного проволокой, содержащей в шихте порошок вольфрама, присутствует мартенсит с размером игл до 16 мкм (балл 8) (рис. 3.11 д, е). Величина бывшего зерна аустенита по шкале зернистости соответствует номеру 5 (табл. 3.16).

В результате введения в состав шихты проволоки вольфрамового концентрата в структуре наплавленного слоя наблюдается мартенсит с размером игл до 12 – 16 мкм (балл 7, 8), а величина первичного зерна аустенита соответствует номерам 5, 6 (рис. 3.11 ж, з, табл. 3.16). Средняя микротвердость структурных составляющих наплавленного металла находится в пределах 464 – 474 HV.

Результаты исследования износостойкости металла наплавленных слоев представлены на рис. 3.12.

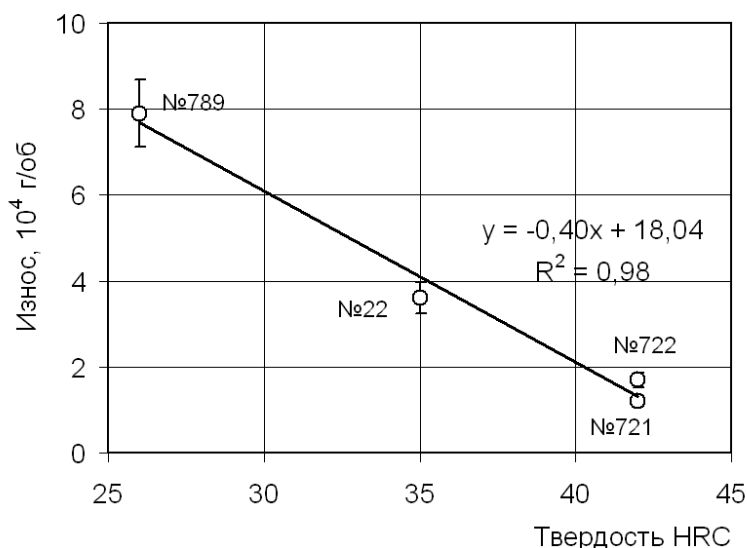


Рисунок 3.12 – Зависимость износа от твердости металла наплавленных слоев

Для образцов серии № 789 характерна крайне низкая твердость (26 HRC) и высокие значения износа ($7,9 \cdot 10^{-4}$ г/оборот), что не позволяет его характеризовать как износостойкий материал. Сопоставление результатов анализа микроструктуры, химического состава и твердости металла наплавленных слоев (рис. 3.13) показывает, что низкие твердость и износостойкость в первую очередь обусловлены малым содержанием углерода в стали.

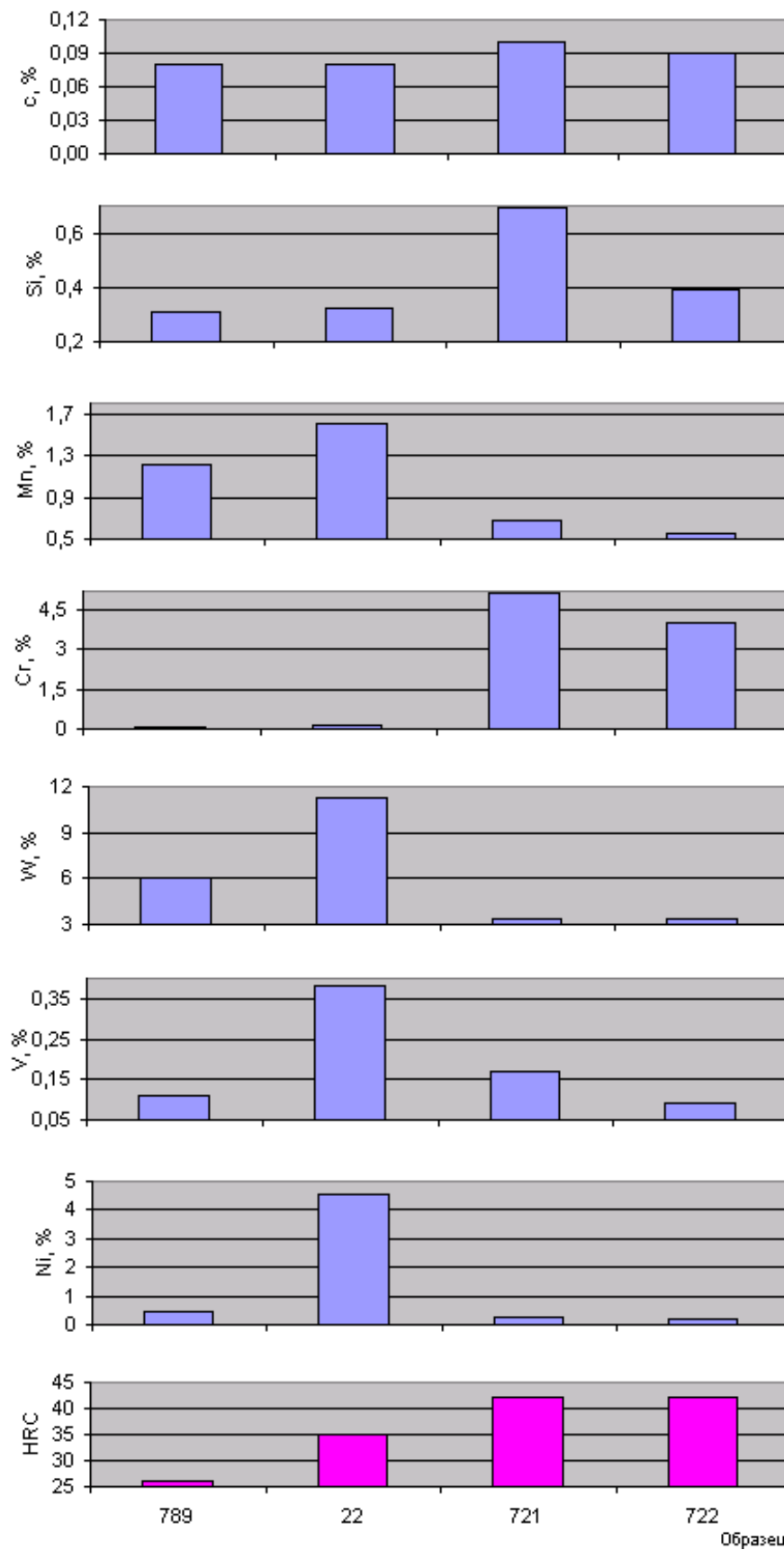


Рисунок 3.13 – Элементный состав и твердость исследуемых образцов №№ 789, 22, 721, 722

Достаточно высокое содержание вольфрама на уровне 6,07 % при содержании углерода всего 0,08 % при этом не обеспечивает упрочнения частицами карбидной фазы.

Для образцов серии № 2 твердость (35 HRC) и износостойкость ($3,6 \cdot 10^{-4}$ г/оборот) по сравнению с серией № 789 выше, однако для категории износостойких наплавов имеет не удовлетворительные свойства. При содержании $C = 0,08$ %, максимальных содержаниях $Mn = 1,6$ %, $W = 11,21$ %, $V = 0,38$ %, $Ni = 4,52$ % необходимого упрочнения не происходит.

Для образцов серий №№ 721 и 722 при твердости 42 HRC характерны близкие значения износа 1,2 и $1,7 \cdot 10^{-4}$ г/оборот, которые значительно превышают показатели образцов серий № 789 и 2. Такой эффект обеспечивается формированием мартенситной структуры при самозакалке при соответствующем составе стали (повышением в первую очередь содержания хрома до 5,14 и 3,99 % и вольфрама 3,41 и 3,32 %).

На основе проведенных исследований разработаны и защищены патентами РФ (№№ 2661126, 2623981, 2579328) составы шихт для порошковых проволок [229 – 231].

3.4 Исследование макро-, микроструктуры, твердости и абразивной износостойкости наплавов, выполненных порошковой проволокой, содержащей оксиды хрома

В развитие концепции прямого легирования металла наплавленных слоев проведены исследования по применению порошковых проволок содержащих пыли газоочистки производства феррохрома (в качестве восстанавливаемого компонента – оксида хрома) [232, 233].

Изготовление проволоки проводили на лабораторной установке по изготовлению порошковых проволок по технологии с пропуском через фильеры. В исследованиях использовали пыль газоочистки феррохрома с химическим составом, мас. %: $Cr_2O_3 = 22,5$; $SiO_2 = 15,5$; $CaO = 0,4$; $MgO = 31,1$; $Al_2O_3 = 5,4$; $FeO_2 = 6,0$; $C = 6,2$; $S = 1,2$, в качестве восстановителя использо-

вали порошки: кремния КР-1 по ГОСТ 2169–69, масс. %: Si = 98,00; Fe = 0,7; Al = 0,7, Ca = 0,6 %; алюминия ПАП-1 по ГОСТ 5494–9, масс. %: Fe = 0,5; Si = 0,4; Cu = 0,05; Mn = 0,01, а также пыль газоочистки алюминиевого производства в качестве углеродфторсодержащего материала.

Наплавку проводили под флюсом, изготовленным из шлака силикомарганца, с использованием сварочного трактора ASAW-1250 на стальные пластины толщиной 10 мм размером 100×500 мм.

Удовлетворительное качество наплавляемого валика получено при следующих режимах наплавки: для проволок с добавлением пыли газоочистки производства алюминия (углерода) – сила тока 620 А, напряжение 32 В, скорость наплавки 28 м/ч; для проволок с использованием кремния – сила тока 620 А, напряжение 32 В, скорость наплавки 25 м/ч; для проволок с алюминием – сила тока 550 А, напряжение 28, скорость наплавки 12 м/ч.

Химический состав наплавленного металла и полученных шлаковых корок представлен в табл. 3.17, 3.18.

Таблица 3.17 – Химический состав наплавленного металла

№ образца	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	V	Al	Co	Nb	Ti
50	0,12	0,43	1,1	0,012	0,05	0,43	0,064	0,057	0,006	0,006	0,006	0,015	0,009	0,005
51	0,17	0,57	1,35	0,012	0,09	0,48	0,07	0,05	0,01	0,004	0,004	0,02	0,003	0,004
52	0,20	0,5	1,0	0,014	0,09	0,42	0,07	0,05	0,01	0,004	0,01	0,02	0,004	0,004
53	0,26	0,6	1,17	0,016	0,10	0,37	0,07	0,06	0,01	0,01	0,01	0,02	0,003	0,004
54	0,12	0,9	1,28	0,018	0,11	0,71	0,07	0,1	0,01	0,01	0,002	0,02	0,002	0,004
55	0,10	1,04	1,31	0,02	0,09	0,53	0,07	0,07	0,01	0,02	0,006	0,02	0,001	0,004
56	0,10	1,15	1,25	0,017	0,10	0,6	0,06	0,06	0,01	0,01	0,01	0,02	0,001	0,005
57	0,09	1,34	1,11	0,019	0,08	0,53	0,07	0,07	0,01	0,02	0,01	0,02	0,002	0,004
58	0,08	0,76	1,79	0,014	0,08	0,43	0,08	0,05	0,01	0,004	0,01	0,02	0,002	0,004
59	0,12	0,67	1,42	0,014	0,10	0,49	0,07	0,05	0,01	0,004	0,02	0,02	0,001	0,004
60	0,10	0,61	1,14	0,013	0,08	0,4	0,07	0,05	0,01	0,004	0,03	0,02	0,01	0,004
61	0,12	0,83	1,66	0,018	0,07	0,43	0,07	0,07	0,01	0,02	0,07	0,02	0,001	0,004

Микроструктура наплавленного слоя в зависимости от вида восстановителя в порошковой проволоке приведена на рис. 3.14.

Таблица 3.18 – Химический состав шлаковых корок

№	FeO	MnO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	S	P	F	Cr ₂ O ₃
50	2,05	6,99	28,71	44,02	6,97	9,01	0,39	Отс.	0,16	0,01	0,54	0,72
51	2,41	6,79	27,05	45,61	9,07	5,34	0,65	0,41	0,27	0,011	0,63	0,74
52	2,28	6,67	26,7	44,29	9,16	5,01	0,66	0,37	0,27	0,011	0,82	0,67
53	2,12	6,74	27,17	45,9	9,74	4,39	0,67	0,39	0,28	0,011	0,82	0,49
54	1,83	6,82	27,31	46,21	9,42	5,19	0,58	0,41	0,27	0,011	0,43	0,77
55	1,58	6,58	26,96	44,73	9,83	5,8	0,57	0,39	0,27	0,011	0,39	0,8
56	1,52	6,58	26,75	44,31	9,99	5,15	0,55	0,38	0,26	0,011	0,4	0,72
57	1,25	6,63	25,97	45,1	10,52	4,89	0,55	0,39	0,28	0,011	0,42	0,56
58	1,94	6,71	25,69	45,68	8,47	6,07	0,62	0,4	0,28	0,011	0,44	1,06
59	2,12	6,59	25,45	45,69	8,28	6	0,6	0,4	0,27	0,011	0,39	1,16
60	1,93	6,65	26,14	46,27	8,51	5,48	0,6	0,43	0,28	0,011	0,5	0,99
61	1,91	6,45	26,46	47,37	8,65	6,21	0,63	0,43	0,29	0,012	0,48	1,07

Для всех трех наплавленных образцов, изготовленных с использованием опытных порошковых проволок с различными восстановителями, характерна мартенситно-трооститная структура с выделением свободного феррита по границам первичных зерен аустенита.

Наиболее неоднородная структура наплавленного металла с большим размером кристаллов игольчатого мартенсита соответствует наплавке с использованием в качестве восстановителя порошкообразного кремния.

Максимальный размер мартенситных игл может достигать 25 мкм, а прослойки феррита, имеющие морфологию видманштетта – 25...30 мкм.

Использование в процессах наплавки в качестве восстановителя углерода приводит, наряду с увеличением содержания хрома в наплавленном металле, к повышению содержания углерода, чем объясняется снижение в структуре объемной доли феррита. Кроме того, значительно уменьшается размер мартенситных игл до величины 8...15 мкм и первичный размер аустенитного зерна (рис. 3.14 а).

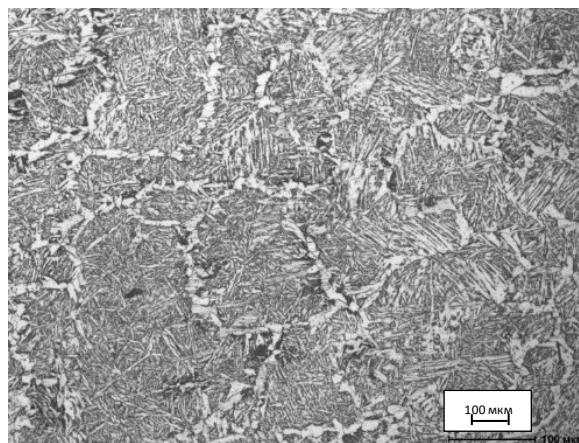
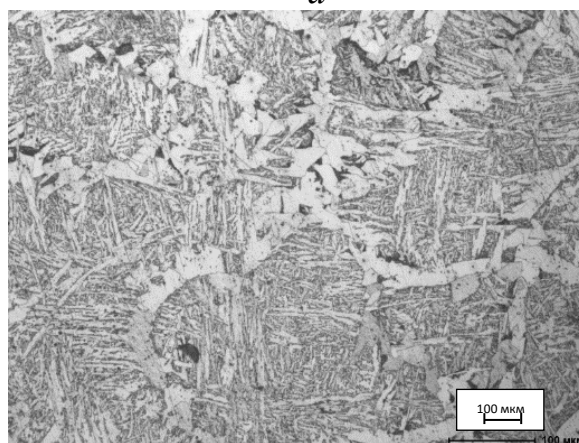
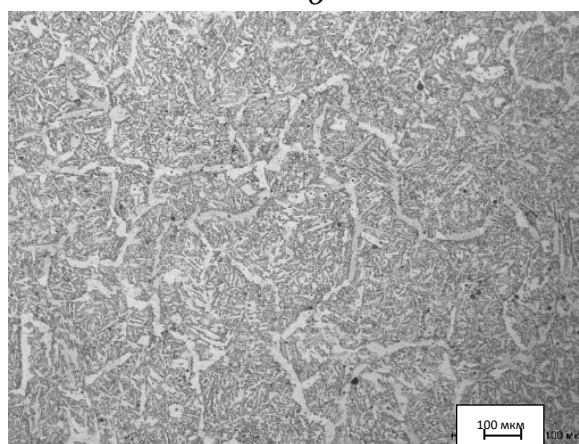
*a**б**в*

Рисунок 3.14 – Микроструктура наплавленного металла в зависимости от вида восстановителя в порошковой проволоке образцов №№: 51 (а), 57 (б), 61 (в)

Введение в состав опытных порошковых проволок алюминия способствует получению наиболее мелкозернистой структуры наплавленного слоя, в том числе мелкоигльчатого мартенсита (до 10 мкм), первичного зерна

аустенита (20...60 мкм), прослойка феррита по границам аустенитного зерна (рис. 3.14 в).

Для рационализации состава экспериментальных порошковых проволок исследовано влияние содержания в них восстановителей на структуру и свойства металла наплавленных слоев. Содержание восстановителей в составе изменяли от 8 до 44 % масс.

На рис. 3.15 приведена микроструктура наплавленного металла, полученного с применением порошковой проволоки с различным содержанием углерода в составе (образцы №№ 50 – 53).

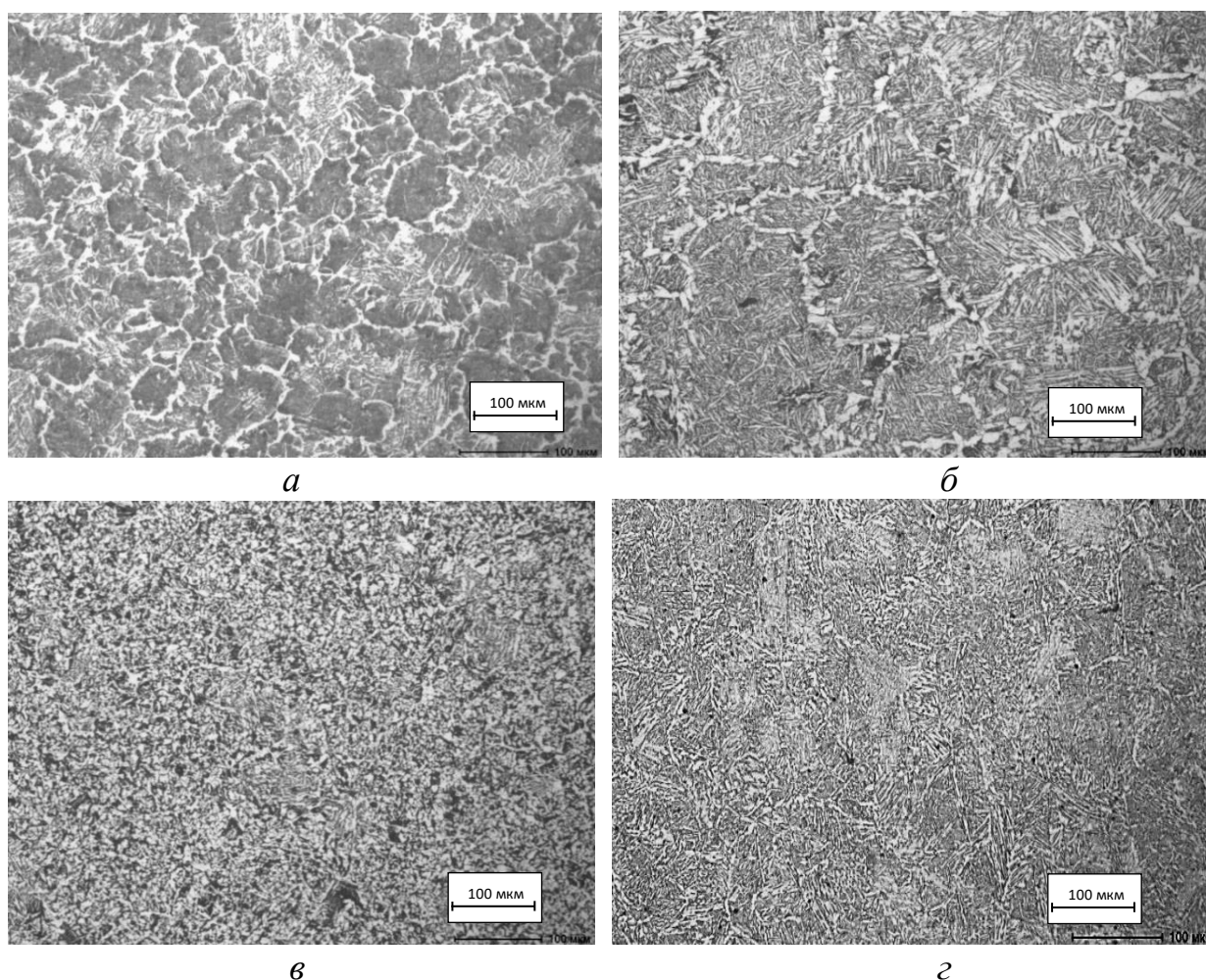


Рисунок 3.15 – Микроструктура наплавленного металла при использовании порошковых проволок с различным содержанием углерода в качестве восстановителя образцы №№: 50 (а), 51 (б), 52 (в), 53 (г)

Установлено, что с увеличением в порошковой проволоке содержания углеродфторсодержащего материала в пересчете на общий углерод от 8 до 44

% содержание углерода в наплавленном слое возрастает от 0,12 до 0,26 %. При этом количество хрома изменяется в наплавленном слое от 0,37 до 0,48 %. Изменение структуры наплавленного слоя соотносится с увеличением в нем содержания углерода. Прежде всего, уменьшается объемная доля свободного феррита, расположенного по границам первичных зерен аустенита. При максимальном содержании углерода в структуре свободный феррит практически отсутствует, и структура слоя представляет собой мелкоигольчатый мартенсит (размер 8...15 мкм) с участками игольчатого троостита.

Микроструктура наплавленных слоев в зависимости от содержания других используемых восстановителей (кремний – образцы №№ 54 – 57, №№ алюминий – образцы 58 – 61), применяемых в порошковых проволоках, приведена на рисунке 3.16 и 3.17.

Использование в качестве восстановителя порошка кремния в наплавочной проволоке практически не изменяет микроструктуру наплавленного металла с повышением его концентрации от 11 до 27 %. В этом случае микроструктура наплавленного слоя характеризуется грубоигольчатым мартенситом, находящимся внутри бывших зерен аустенита, и грубыми выделениями феррита по границам этих зерен (рис. 3.16). Кроме того, при использовании порошка кремния для проведения восстановительных процессов хрома из его оксидов в структуре наплавки наблюдается большее количество неметаллических включений, представляющих собой силикаты и точечные оксиды, чем при наплавке с другими восстановителями.

При повышении концентрации восстановительного порошка алюминия от 8 до 27 % в проволоке микроструктура в наплавленном слое изменяется в сторону измельчения структурных составляющих: мартенсита, феррита (рис. 3.17). Так, для максимального содержания алюминия в порошковой проволоке (27 %) отмечается наличие в структуре наплавленного металла мелкоигольчатого мартенсита с размером игл до 10 мкм и тонких прослоек феррита (4...7 мкм) по границам бывших зерен аустенита.

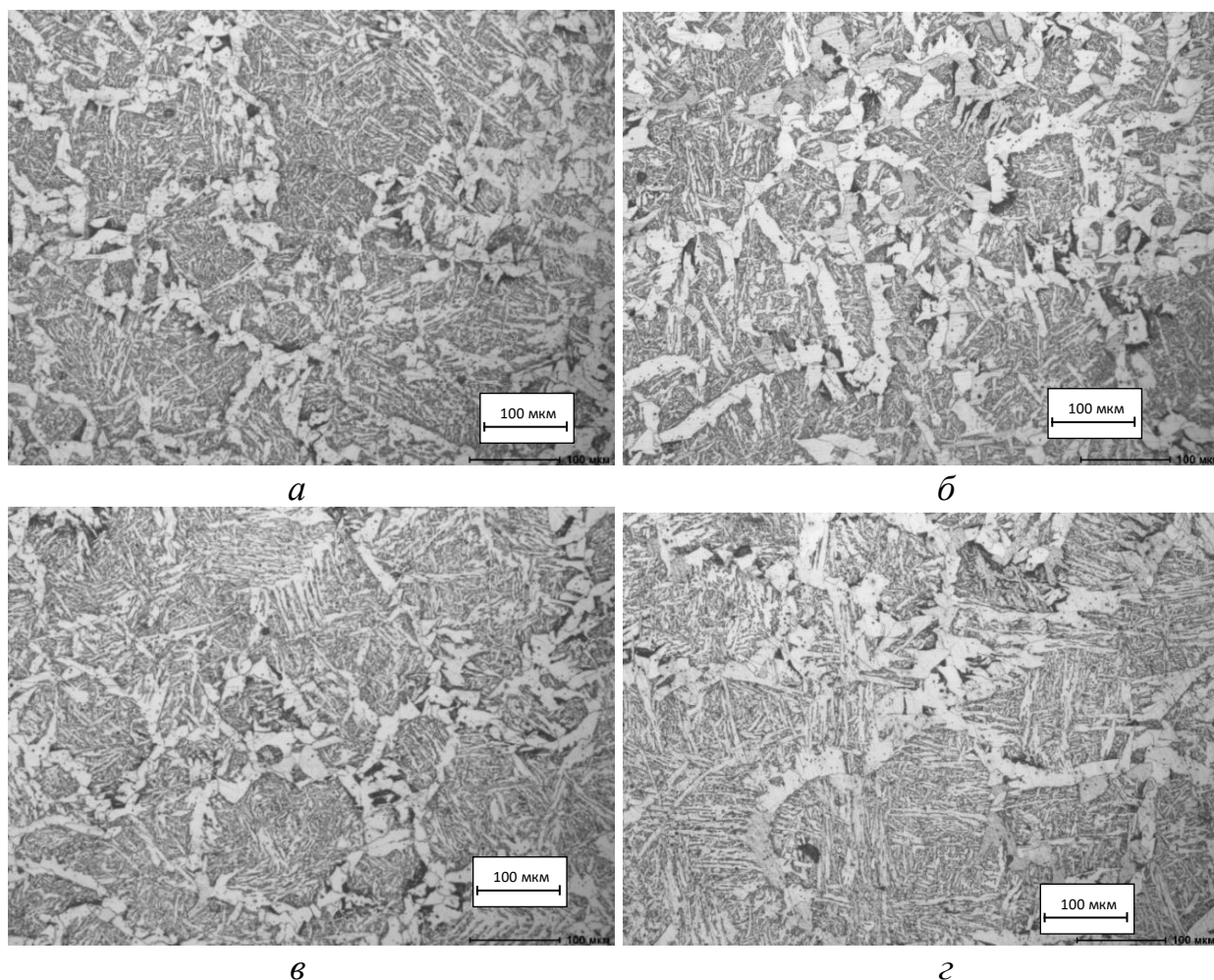


Рисунок 3.16 – Микроструктура наплавленного металла при использовании порошковых проволок с различным содержанием кремния в качестве восстановителя образцы №№: 54 (а), 55 (б), 56 (в), 57 (г)

На рис. 3.18 представлены твердость (определенная с помощью твердомера МЕТ-ДУ) и скорость износа металла экспериментальных серий образцов полученных с применением в составе порошковой проволоки различных восстановителей. Статистическая обработка полученных данных показывает, что коэффициент детерминации составляет всего 0,037 и свидетельствует о низкой достоверности аппроксимации линейной функцией. Это подтверждает известный факт влияния на износостойкость в первую очередь структурно-фазового состояния металла, а не химического состава и твердости.

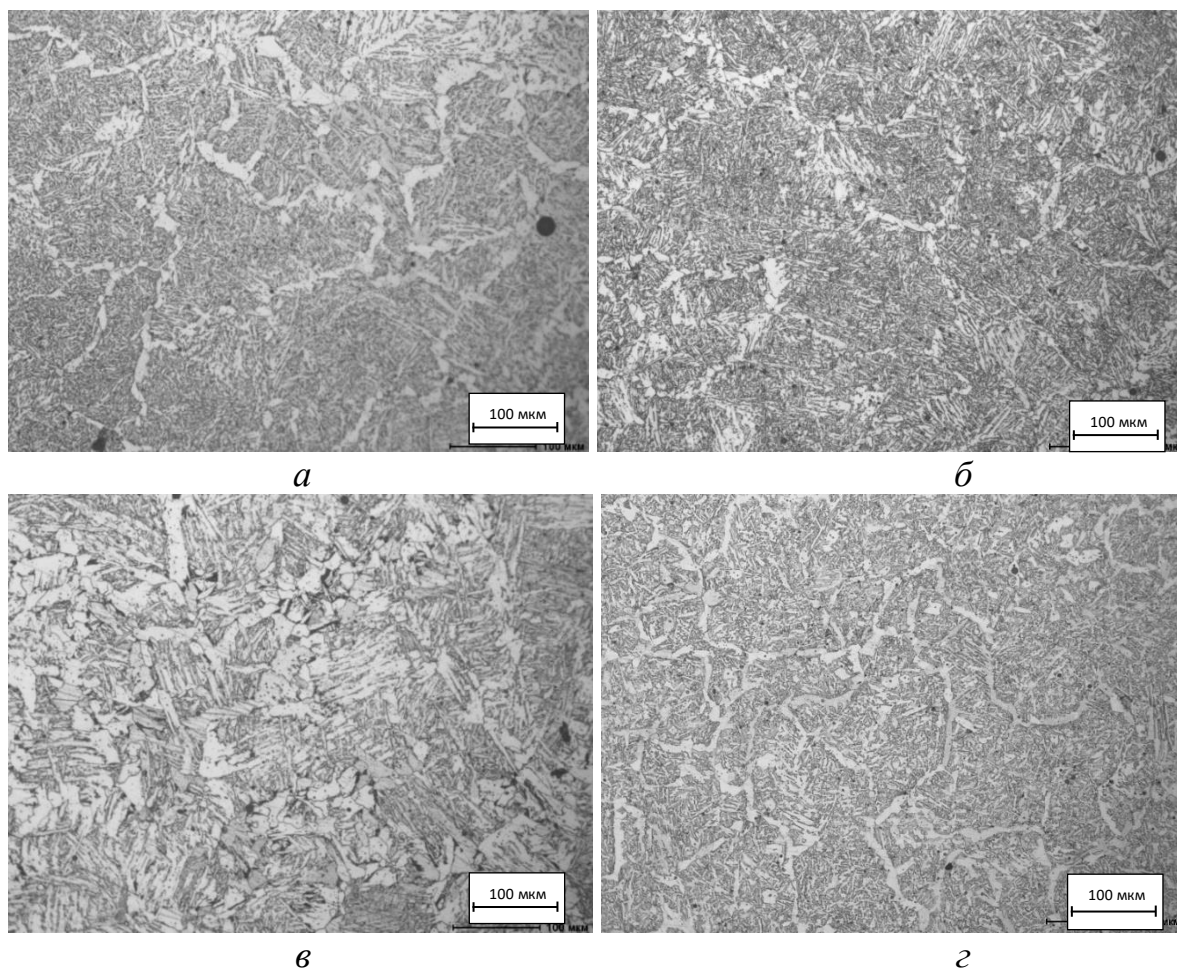


Рисунок 3.17 – Микроструктура наплавленного металла при использовании порошковых проволок с различным содержанием алюминия в качестве восстановителя образцы №№: 58 (а), 59 (б), 60 (в), 61 (г)

Максимальная твердость металла, наплавленного экспериментальной порошковой проволокой с концентрацией углерода 44 %, достигает всего 175 НВ (рис. 3.18).

Статистическая обработка полученных данных показывает, что из элементов, в пределах исследуемых составов, наибольшие тенденции влияния на показатели твердости и износа проявляют углерод и хром (рис. 3.19, 3.20).

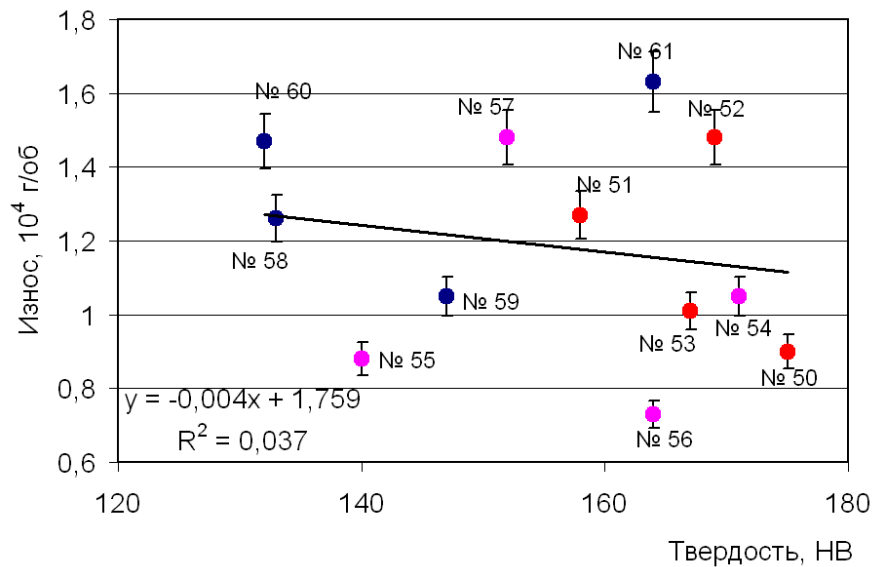


Рисунок 3.18 – Твердость и скорость износа металла экспериментальных серии образцов №№: 50 – 53 (●), 54 – 57 (●), 58 – 60 (●)

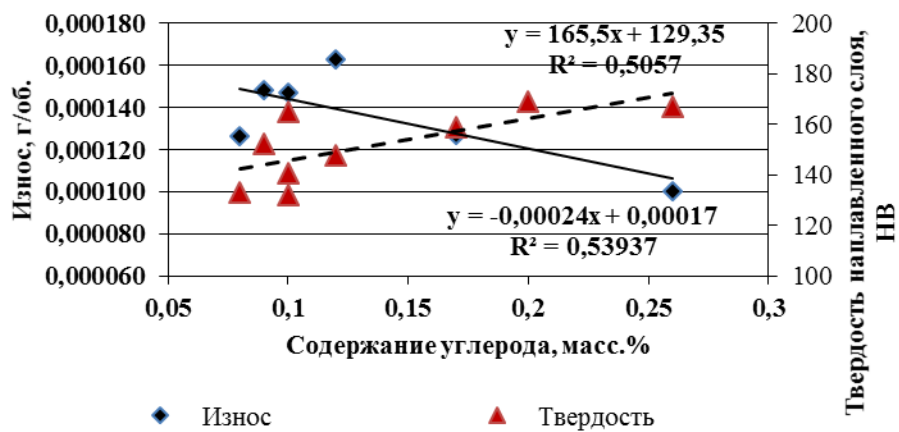


Рисунок 3.19 – Влияние содержания углерода на твердость и износ металла наплавленных слоев

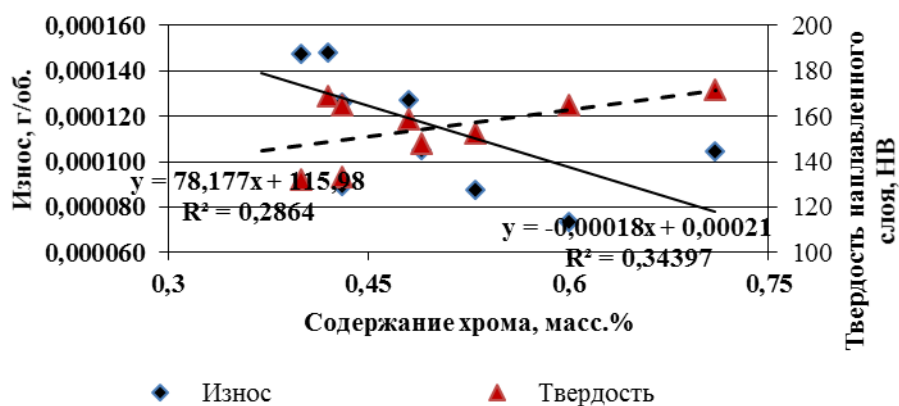


Рисунок 3.20 – Влияние содержания хрома на твердость и износ металла наплавленных слоев

По результатам металлографического анализа, определения твердости и износостойкости наплавленных слоев, полученных с использованием экспериментальных порошковых проволок, установлено, что в качестве восстановителей в составе порошковых проволок эффективней применять углерод и алюминий.

3.5 Исследование макро-, микроструктуры, твердости и абразивной износостойкости наплавов, выполненных порошковой проволокой, содержащей оксиды марганца

В направлении развития концепции прямого легирования металла наплавленных слоев проведены исследования по применению порошковых проволок содержащих марганецсодержащие отходы ферросплавного производства [234, 235].

При проведении исследований на лабораторной установке изготавливали порошковую проволоку диаметром 6 мм, оболочка которой выполнена из ленты Ст3. В качестве наполнителя использовали углеродфторсодержащий материал (пыль газоочистки алюминиевого производства) и пыль газоочистки силикомарганца, масс. %: $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,43$; $\text{Na}_2\text{O} = 1,32$; $\text{K}_2\text{O} = 5,56$; $\text{CaO} = 6,4$; $\text{SiO}_2 = 29,19$; $\text{BaO} = 0,137$; $\text{MgO} = 7,54$; $\text{S} = 0,23$; $\text{P} = 0,04$; $\text{Fe}_{\text{общ}} = 1,067$; $\text{Mn}_{\text{общ}} = 27,69$.

Наплавку проводили под флюсом, изготовленным из шлака силикомарганца производства Западно-Сибирского электро-металлургического завода с использованием сварочного трактора ASAW – 1250 на стальные пластины толщиной 14 – 16 мм размером 100 × 500 мм. Режим наплавки: сила тока 520 А, напряжение 28 В, скорость сварки 18 м/ч. Химический состав металла наплавленных слоев представлен в табл. 3.19. Химический состав шлаковых корок приведен в табл. 3.20.

Таблица 3.19 – Химический состав металла наплавленных слоев

Образец №	Массовая доля элементов, %									
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Al	Nb	S	P
81	0,08	0,38	1,31	0,03	0,08	0,11	0,001	0,006	0,079	0,017
82	0,08	0,57	1,35	0,05	0,06	0,19	0,052	0,012	0,074	0,014
83	0,08	0,40	1,19	0,04	0,07	0,010	0,011	0,009	0,063	0,015
84	0,09	0,49	1,25	0,03	0,08	0,09	0,011	0,006	0,076	0,017
85	0,16	0,46	1,19	0,02	0,07	0,07	0,011	0,006	0,073	0,016
86	0,22	0,50	1,19	0,03	0,07	0,07	0,006	0,006	0,083	0,014

Таблица 3.20 – Химический состав шлаковых корок

Образец №	Массовая доля элементов, %													
	FeO	MnO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	S	P	ZnO	Cr ₂ O ₂	F	TiO ₂
81	1,80	8,37	29,95	43,65	7,27	5,30	0,39	0,16	0,17	0,010	0,040	0,048	0,63	0,07
82	2,25	8,16	30,05	44,45	7,70	5,47	0,39	0,13	0,14	0,012	0,038	0,059	0,62	0,06
83	1,77	8,13	30,17	43,84	7,51	5,17	0,37	0,07	0,17	0,011	0,014	0,050	0,62	0,08
84	2,75	7,52	31,62	43,12	7,56	5,33	0,30	0,09	0,15	0,011	0,012	0,053	0,47	0,08
85	2,11	7,93	30,57	42,95	8,41	5,58	0,46	0,08	0,18	0,011	0,016	0,043	0,77	0,07
86	2,11	7,75	30,30	42,47	8,47	5,42	0,46	0,05	0,17	0,011	0,011	0,036	0,83	0,07

В табл. 3.21 и на рис. 3.21 приведены характерные неметаллические включения, наблюдаемые в металле наплавленных слоев.

Таблица 3.21 – Оценка неметаллических включения в металле наплавленных слоев

Образец №	Неметаллические включения, балл	
	силикаты недеформирующиеся	оксиды точечные
81	16, 26	1а, 2а, 3а
82	16	1а, 2а, 3а
83	26, редко 46	1а, 2а
84	26, 16	1а
85	26, 16	1а
86	16, редко 46	1а

Микроструктура металла образцов, полученная после травления феррито-перлитная (рис. 3.22, 3.23).

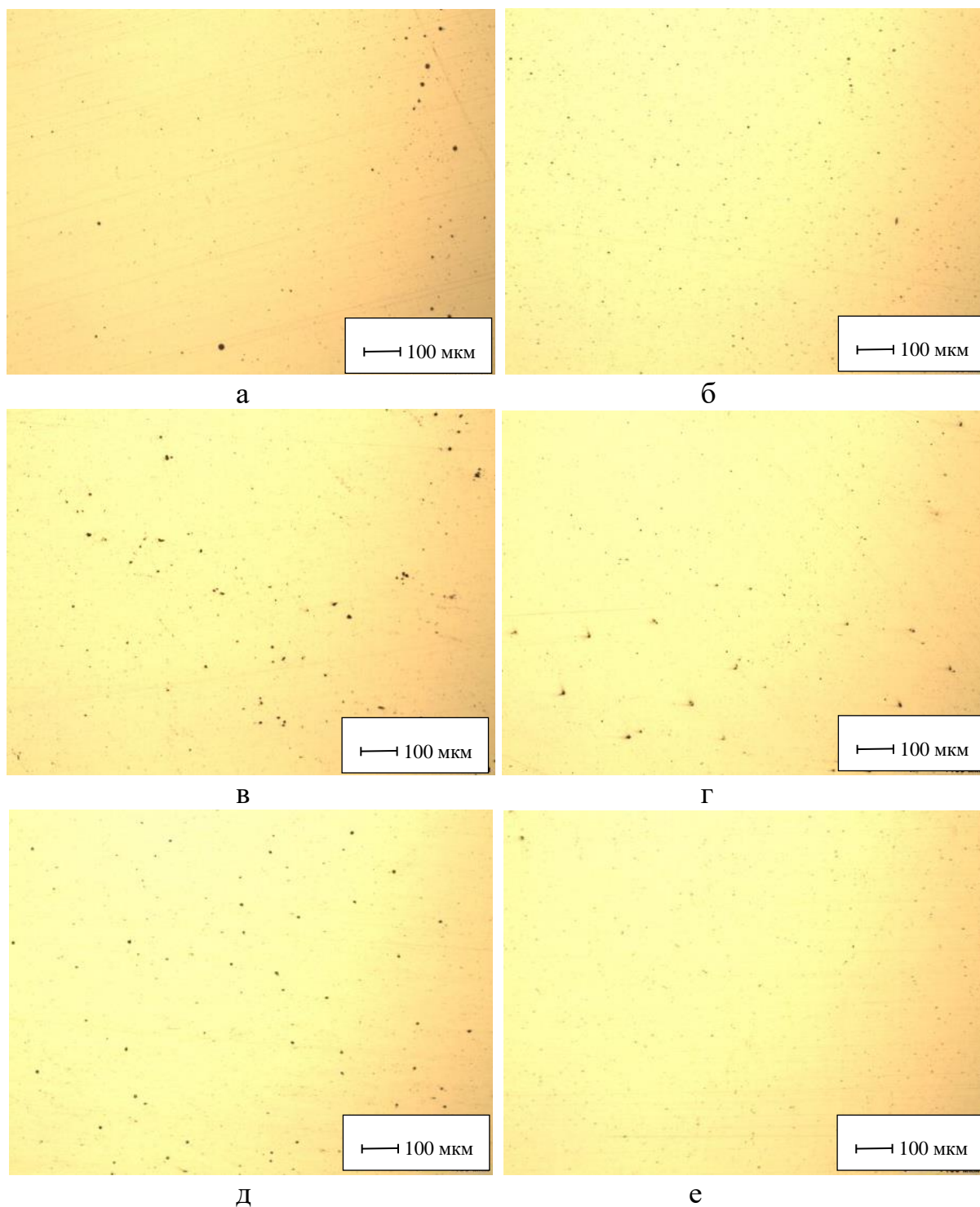


Рисунок 3.21 – Неметаллические включения в металле наплавленных слоев образцов №№: 81 (а), 82 (б), 83 (в), 84 (г), 85 (д), 86 (е)

Образец № 81 содержит крупные зерна феррита с областями перлита, на образце № 82 участки перлита имеют зубчатые границы и грубоигольчатое строение, которые расположены цепочкой внутри феррита, на образце № 83 видны зерна феррита и мелкоигольчатый перлит, на образце № 84 зерна феррита имеют округлую форму и окружены сеткой перлита, на образце №

85 – неоднородная мелкозернистая структура феррита с небольшими областями перлита, на образце № 86 преобладают колонии перлита крупного строения, а феррит присутствует в виде параллельных игл между перлитными областями.

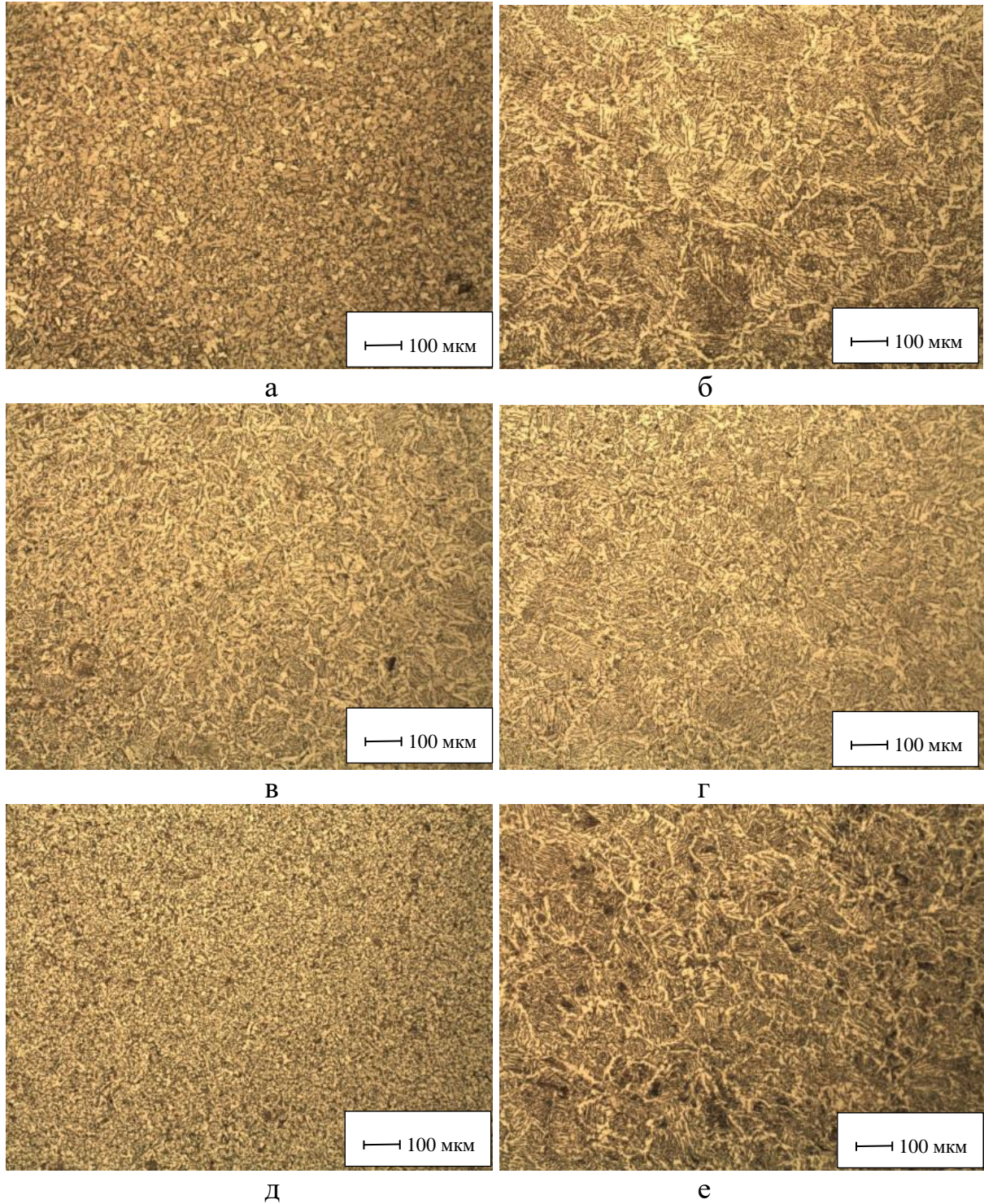


Рисунок 3.22 – Микроструктура металла наплавленных слоев образцов №№: 81 (а), 82 (б), 83 (в), 84 (г), 85 (д), 86 (е), $\times 100$

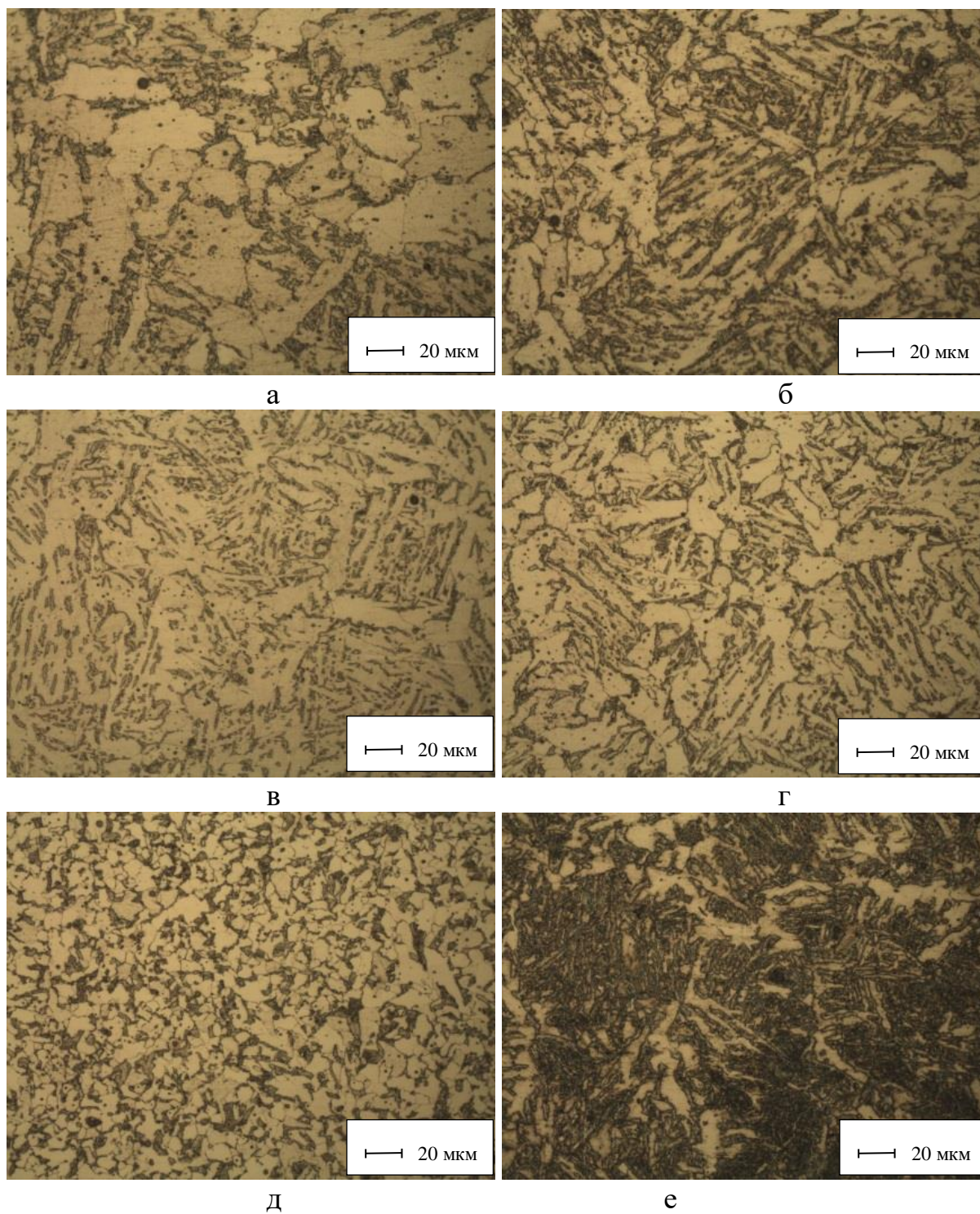


Рисунок 3.23 – Микроструктура металла наплавленных слоев образцов №№: 81 (а), 82 (б), 83 (в), 84 (г), 85 (д), 86 (е), $\times 500$

Все образцы характеризуются равномерным распределением структурных составляющих, однако в структуре образцов № 82 и 86 более четко выявляются границы бывших зерен аустенита и перлит имеет игольчатое строение.

Появление игольчатых структур может приводить к снижению пластичности и вязкости, при росте твердости металла. В связи с этим в двух группах образцов с близким содержанием углерода (0,08 – 0,09 % С и 0,16 – 0,22%) образцы № 82 и № 86 имеют наиболее высокую твердость (рис. 3.24).

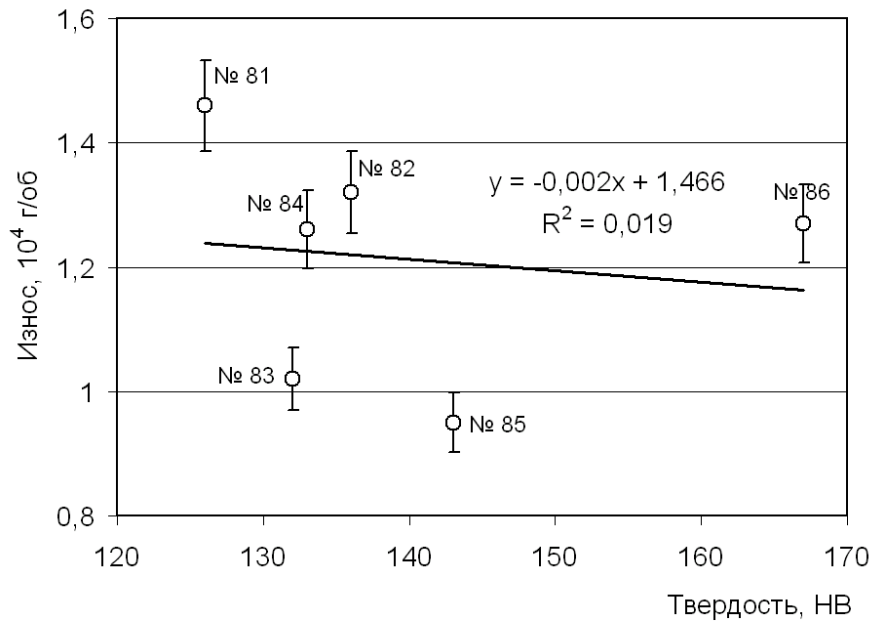


Рисунок 3.24 – Твердость и скорость износа металла экспериментальных серии образцов №№ 81 – 86

Статистическая обработка данных по твердости и скорости износа металла наплавленных слоев (рис. 3.24) показывает, что коэффициент детерминации составляет всего 0,019 и свидетельствует о низкой достоверности аппроксимации линейной функцией и отсутствии выраженной связи между этими свойствами для исследуемых составов сталей. Наплавки составов №№ 81 – 86 при весьма низкой твердости имеют показатели износа на уровне $1 \cdot 10^{-4}$ г/об.

Математико-статистическими методами проведена оценка влияния (многофакторный анализ) химического состава порошковых проволок на скорость износа и твердость наплавленного слоя. По результатам проведенной оценки получены зависимости, адекватность которых фактическим значениям проверялась по показателю средней ошибки аппроксимации.

Для практического применения получены зависимости твердости (HB) и износа (И) металла наплавленного слоя от его химического состава:

$$HB = -288,88 + 336,15C + 294,98Mn + 112,86Si + 136,75Al - 377,73Cu,$$

(погрешность аппроксимации составляет 3,75 %)

$$И = -0,001176 + 0,000291C + 0,000981Mn + 0,000262Si - 0,000766Cu,$$

(погрешность аппроксимации составляет 6,4 %)

Проведенные исследования показали возможность изготовления порошковой проволоки с использованием пыли газоочистки производства силикомарганца и пыли газоочистки алюминиевого производства при различном соотношении компонентов для износостойкой наплавки [236 – 239]. На основе полученных результатов разработан состав шихты для порошковой проволоки, который защищен патентом РФ № 2681052 [240].

3.6 Исследование влияния углеродфторсодержащих материалов на макро-, микроструктуру, твердость и абразивную износостойкость наплавов порошковой проволоки системы Fe-C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo

Для легирования наплавляемых сталей, работающих в условиях ударно-абразивного износа, в основном используют хром, марганец, никель в сочетании с карбидообразующими вольфрамом, ванадием, титаном и молибденом. В настоящее время широкое распространение для наплавки абразивно-изнашивающихся изделий получили наплавочные проволоки системы Fe-C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo типа А и В по классификации МИС. Характерным представителем порошковой проволоки такой системы является материал фирмы DRATEC (Германия) марки DT-SG 600 F и порошковые проволоки фирмы ESAB марок ОК Tubrodur 15.52, ОК Tubrodur 58 O/G М широко используемые в нашей стране для наплавки деталей горношахтного оборудования.

В целях исследования влияния углеродфторсодержащих материалов на микроструктуру и свойства металла, наплавленных с помощью порошковой

проволоки системы Fe–C–Si–Mn–Cr–Ni–Mo, слоев проведена серия экспериментов [241 – 244]. Многослойную (6 слоев) наплавку образцов производили на пластины из стали 09Г2С с предварительным подогревом последних до 350 °С и дальнейшим (после наплавки) замедленным охлаждением. Наплавку осуществляли сварочным трактором ASAW-1250 с использованием изготовленной порошковой проволоки. В состав ряда образцов проволоки вводили: никель, кобальт, вольфрам. Вместо аморфного углерода использовали углеродфторсодержащий материал.

Изготовление проволоки проводили на лабораторной машине. Диаметр изготовленной проволоки 5 мм, оболочка выполнена из ленты Ст3. В качестве наполнителя использовались порошкообразные материалы: порошок железа марки ПЖВ1 по ГОСТ 9849-86, порошок ферросилиция марки ФС 75 по ГОСТ1415-93, порошок высокоуглеродистого феррохрома марки ФХ900А по ГОСТ 4757-91, порошок углеродистого ферромарганца ФМн 78(А) по ГОСТ 4755-91, порошок никеля ПНК-1Л5 по ГОСТ 9722-97, порошок ферромолибдена марки ФМо60 по ГОСТ 4759-91, порошок феррованадия марки ФВ50У 0,6 по ГОСТ 27130-94, порошок кобальта ПК-1У по ГОСТ 9721-79, порошок вольфрамовый ПВН ТУ 48-19-72-92.

В настоящей диссертации использованы первичные данные, полученные в результате экспериментальных исследований, проведенных совместно с А.Н. Гусевым [245].

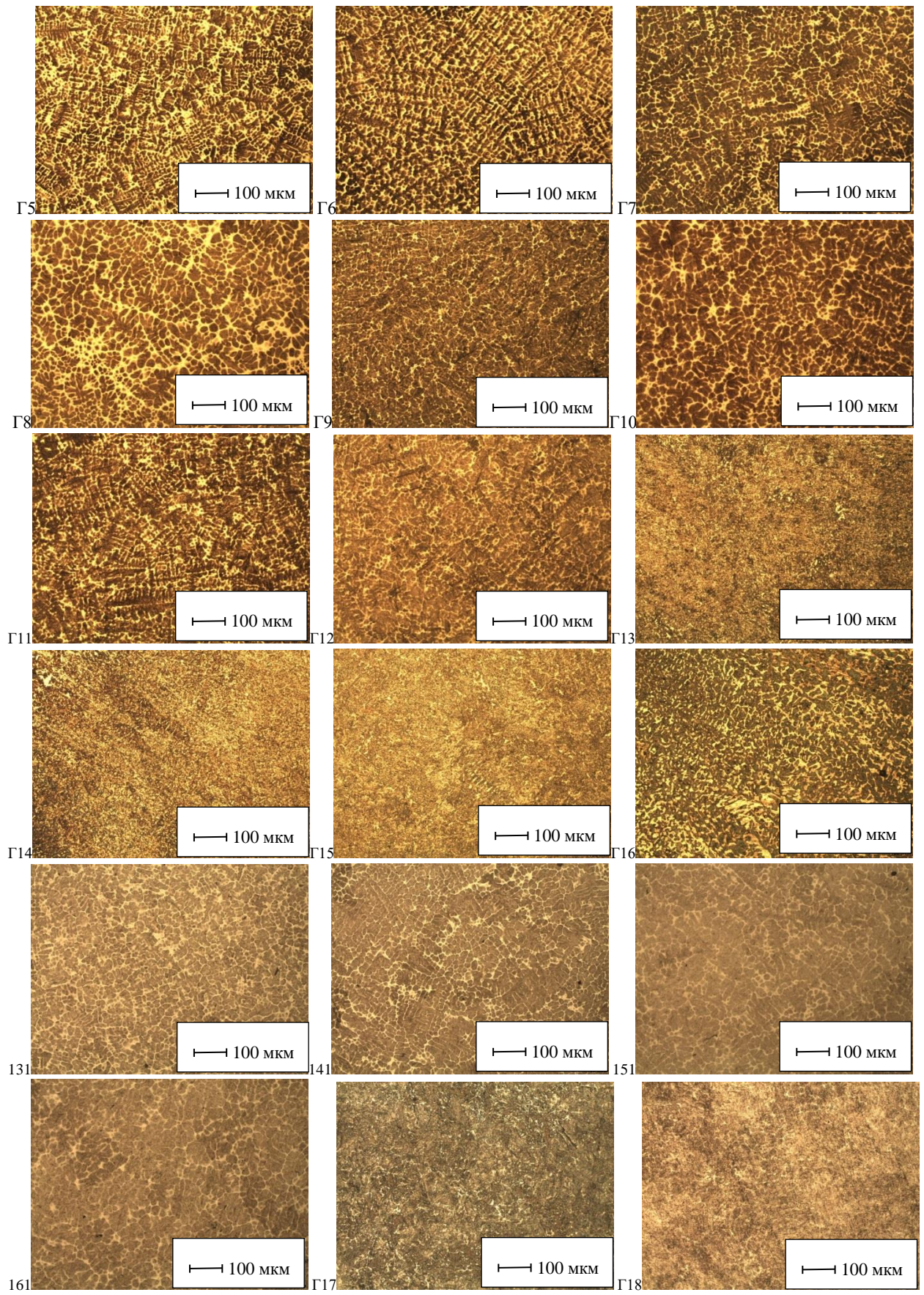
Химический состав наплавленного металла приведен в табл. 3.22. Микроструктура металла, наплавленных порошковой проволокой системы Fe–C–Si–Mn–Cr–Ni–Mo слоев, представлена на рис. 3.25.

Микроструктура состоит из мартенсита, формирующегося внутри границ бывшего аустенитного зерна, аустенита остаточного, присутствующего в небольшом количестве в виде отдельных островков, и тонких прослоек δ-феррита, располагающегося по границам бывших зерен аустенита.

Наиболее благоприятными основами для износостойких сплавов при восстановлении деталей оборудования является мартенситная и аустенитная.

Таблица 3.22 – Химический состав наплавленных слоев, твердость и износ

№ образца	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Al	Co	Cu	W	Ti	V	S	P	HRC	Износ, 10 ⁴ г/об
Г3	0,09	0,45	0,53	3,18	0,3	0,15	0,01	0,01	0,05	–	0,002	0,006	0,027	0,019	30	0,910
Г5	0,40	0,72	0,84	5,26	0,52	0,42	0,02	0,1	0,07	0,001	0,003	0,05	0,037	0,025	49	0,140
Г6	0,45	0,8	0,77	4,98	0,5	0,56	0,02	0,11	0,07	0,001	0,005	0,04	0,044	0,023	52	0,056
Г7	0,27	0,78	0,77	5,5	0,48	0,61	0,02	0,08	0,1	0,001	0,001	0,04	0,042	0,019	50	0,710
Г8	0,38	0,62	0,8	4,98	0,47	0,82	0,02	0,09	0,07	0,001	0,02	0,04	0,038	0,020	52	0,140
Г9	0,19	0,77	0,61	4,17	0,38	0,34	0,108	0,051	0,07	0,001	0,012	0,02	0,054	0,024	44	0,710
Г10	0,19	0,63	0,65	4,06	0,38	0,3	0,066	0,056	0,08	0,001	0,024	0,03	0,056	0,019	42	0,390
Г11	0,20	0,59	0,61	4,12	0,38	0,3	0,031	0,121	0,06	0,001	0,007	0,02	0,049	0,019	42	0,440
Г12	0,20	0,64	0,6	4,03	0,39	0,3	0,052	0,199	0,08	0,001	0,02	0,03	0,058	0,021	37	0,730
Г13	0,20	0,59	0,56	0,01	0,33	0,3	0,019	0,053	0,1	7,74	0,005	0,005	0,072	0,017	22	2,060
Г14	0,20	0,55	0,49	0,01	0,34	0,26	0,025	0,071	0,09	7,42	0,001	0,01	0,048	0,014	25	0,480
Г15	0,20	0,58	0,52	0,01	0,34	0,28	0,057	0,071	0,09	7,55	0,003	0,01	0,038	0,014	22	0,360
Г16	0,21	0,55	0,52	0,01	0,35	0,27	0,054	0,061	0,08	7,65	0,001	0,02	0,036	0,017	26	0,390
Г131	0,26	0,78	1,49	7,1	0,39	0,32	0,082	0,001	0,07	0,001	0,01	0,02	0,033	0,009	55	0,280
Г141	0,22	0,73	1,38	5,95	0,32	0,29	0,095	0,001	0,09	0,001	0,033	0,03	0,029	0,014	41	0,550
Г151	0,26	0,75	1,23	6,3	0,32	0,3	0,085	0,001	0,09	0,001	0,003	0,02	0,034	0,012	45	0,074
Г161	0,26	0,75	1,16	6,06	0,34	0,3	0,077	0,001	0,09	0,001	0,024	0,04	0,033	0,016	45	0,340
Г17	0,13	0,56	0,91	3,94	0,25	0,26	0,02	0,003	0,08	0,03	0,001	0,006	0,033	0,017	40	0,280
Г18	0,17	0,61	1,2	6,0	0,37	0,39	0,014	0,002	0,1	0,025	0,002	0,006	0,033	0,015	45	0,540
Г19	0,17	0,54	1,19	5,9	0,37	0,38	0,009	0,002	0,01	1,64	0,002	0,002	0,033	0,015	49	0,430
Г20	0,10	0,49	0,92	4,15	0,23	0,25	0,009	0,004	0,09	0,025	0,001	0,03	0,033	0,017	38	1,420
Г21	0,19	0,54	1,15	6,21	0,38	0,4	0,007	0,002	0,09	0,025	0,002	0,04	0,031	0,015	48	0,550
Г22	0,23	0,67	0,94	4,18	0,4	0,27	0,03	0,013	0,07	0,04	0,001	0,005	0,029	0,016	43	0,330
Г23	0,28	0,61	0,93	3,57	0,39	0,27	0,02	0,02	0,07	4,66	0,001	0,003	0,032	0,015	49	0,650
Г24	0,21	0,78	1,01	4,12	0,37	0,26	0,03	0,19	0,07	0,08	0,001	0,008	0,030	0,015	42	0,300



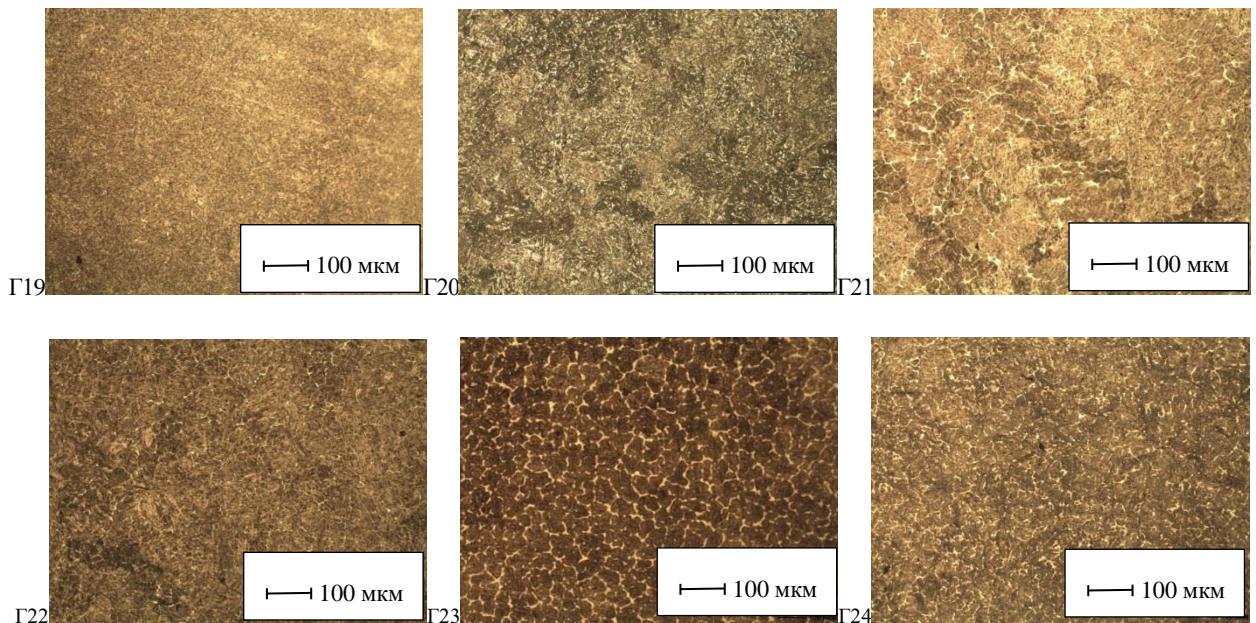


Рисунок 3.25 – Микроструктура образцов наплавленного слоя, $\times 100$

При этом в зависимости от общего строения сплава и наличия избыточных фаз в разных случаях предпочтительной может оказаться та или другая основа. Совмещение этих двух основ (мартенсита с определенным количеством аустенита) может обеспечить наиболее благоприятное сочетание свойств наплавляемого сплава.

С увеличением количества углерода в сплаве возрастает количество остаточного аустенита, а также количество карбидов и карбидная неоднородность. При высоком содержании хрома в сплаве, кроме образования специальных карбидов хрома, происходит упрочнение хромом аустенита и мартенсита. Хром, как и углерод, в целом способствует повышению не только твердости, но и износостойкости металла. Введение разного количества марганца и никеля в состав наплавочных материалов позволяет менять количество остаточного аустенита, который, в свою очередь, может по-разному влиять на износостойкость материалов. Марганец и никель сходны в том отношении, что они оба растворяются в аустените, увеличивают его устойчивость и способствуют тем самым увеличению количества остаточного аустенита. Никель не входит в состав карбидов и, в основном, легирует твердый раствор (основу). Марганец содержится как в твердом растворе, так, частично, и в карбидах. С повышением количества марганца в материале возрастает

склонность к росту зерна при нагреве, что неблагоприятно сказывается на его свойствах (увеличивается хрупкость). Легирование наплавочных материалов вольфрамом и ванадием приводит к образованию их карбидов, что повышает их износостойкость. К тому же вольфрам, находясь в твердом растворе, в некоторой степени увеличивает устойчивость аустенита.

Анализ полученных результатов показал, что степень влияния различных химических элементов на твердость наплавленного слоя и скорость износа образцов разная и оказывает, зачастую, противоположное направление воздействия на исследуемое свойство. В исследуемых пределах углерод, хром, молибден, никель, марганец и, в незначительной мере, ванадий одновременно повышают твердость наплавленного слоя и уменьшают скорость износа образцов (табл. 3.22).

При исследовании влияния вольфрама и кобальта на свойства наплавленного слоя установлено, что введение вольфрама несколько увеличивает твердость наплавленного металла, однако, при этом снижается износостойкость.

Это, по-видимому, связано с высокопрочной твердой мартенситной матрицей, в которую «вмонтированы» более твердые карбиды вольфрама. Низкая вязкость матрицы не позволяет удерживать на поверхности карбиды вольфрама, в результате чего износ осуществляется не по схеме равномерного истирания поверхности, а по схеме выкрашивания высокопрочных частиц карбидов из матрицы, в результате чего в матрице образуются дополнительные трещины, способствующие дополнительному износу матрицы.

Введение в состав шихты кобальта не оказывает заметного влияния на твердость и абразивный износ наплавленного слоя, что связано с получением более вязкой, но менее твердой матрицы. В случае отсутствия твердых частиц карбидов, вмонтированных в матрицу, эффект от введения кобальта отрицательный. Следует также отметить, что влияние вольфрама на твердость наплавленного слоя и скорость износа образцов, в первую очередь, связано со структурой металлической матрицы, причем замена мартенситной струк-

туры в наплавляемом слое на феррито-перлитную также не оказало большого положительного влияния на износостойкость.

Статистическими методами проведен многофакторный анализ влияния химического состава металла наплавленных слоев их на скорость износа и твердость. Для проведения анализа были определены факторы, которые оказывают воздействие на изучаемый показатель, и отобраны наиболее существенные из них. После этого выполнена проверка исходной информации на достоверность, однородность, соответствие закону нормального распределения. Далее была построена математическая модель многофакторной системы.

Поскольку в приведенных системах имеют место независимые факторные признаки, используется детерминированный факторный анализ. По результатам анализа получены зависимости, адекватность которых фактическим значениям проверялась по показателю средней ошибки аппроксимации.

В результате получены следующие зависимости твердости (HRC) наплавленного слоя и его износостойкости (И, г/об) от содержания элементов, для наплавов системы Fe–C–Si–Mn–Cr–Mo–Ni–V–Co:

$$\text{HRC} = 35,884 + 22,840 \cdot \text{C} + 11,079 \cdot \text{Si} - 15,903 \cdot \text{Mn} + 4,785 \cdot \text{Cr} + 10,118 \cdot \text{Mo} + 1,399 \cdot \text{Ni} - 38,964 \cdot \text{Al} - 24,126 \cdot \text{Co} - 65,841 \cdot \text{Cu} - 0,057 \cdot \text{W} + 17,887 \cdot \text{Ti} - 76,116 \cdot \text{V} - 76,351 \cdot \text{S} - 239,206 \cdot \text{P} \text{ (ошибка аппроксимации 4,2\%)}$$

$$\begin{aligned} \text{И} = & -0,00025 - 0,00034 \cdot \text{C} + 0,000171 \cdot \text{Si} + 0,000144 \cdot \text{Mn} - 0,000008 \cdot \text{Cr} - \\ & -0,00014 \cdot \text{Mo} + 0,0000308 \cdot \text{Ni} - 0,00076 \cdot \text{Al} - 0,000088 \cdot \text{Co} + 0,000227 \cdot \text{Cu} + \\ & + 0,0000074 \cdot \text{W} + 0,00017 \text{Ti} + 0,000633 \cdot \text{V} + 0,002836 \text{S} + \\ & + 0,005644 \cdot \text{P} \text{ (ошибка аппроксимации 8,14\%)} \end{aligned}$$

Вычисленные значения средней ошибки аппроксимации свидетельствуют о том, что полученные зависимости являются адекватными и их можно использовать для определения результирующих показателей.

Далее проведена серия экспериментов по исследованию влияния снижения содержания хрома и кремния в составе шихты порошковой проволоки системы Fe–C–Si–Mn–Cr–Ni–Mo легированной ванадием на микроструктуру

ру, износ и твердость наплавленного металла [246 – 248]. При этом в ряд образцов вводилось незначительное количество никеля и вольфрама.

В первую экспериментальную серию (образцы № 1 – 4), вводили порошки хрома, никеля и ванадия; во вторую (образцы № 5 – 8) – порошки хрома, никеля, ванадия и кобальта; в третьей (образцы № 9 – 12) изменили основной легирующий элемент хром на вольфрам; а в четвертой (образцы № 13 – 16) в системе при постоянной добавке никеля изменяли содержание молибдена.

Наплавку металла производили на пластины марки Ст3 под флюсом АН-26С с предварительным подогревом основного металла до 250 – 300 °С. Порошковую проволоку диаметром 5 мм изготовленную на лабораторной машине наплавляли на сварочном тракторе АСАW-1250 при следующих режимах: $I = 420 - 520$ А, $U = 28 - 32$ В, $V_{св} = 7,2 - 9$ м/час. После наплавки металл охлаждался при комнатной температуре.

Химический состав металла наплавленных слоев представлен в табл. 3.23.

Таблица 3.23 – Химический состав наплавленного металла

№ образца	Содержание элементов, % масс.											
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Co	W	Cu	S	P
1	0,24	0,19	0,93	1,83	0,14	0,69	0,60	0,001	0,02	0,87	0,03	0,01
2	0,25	0,27	0,96	1,65	0,33	0,68	0,60	0,001	0,08	0,09	0,03	0,01
3	0,25	0,28	0,93	1,67	0,54	0,57	0,58	0,001	0,02	0,06	0,02	0,01
4	0,29	0,15	0,92	1,65	0,65	0,60	0,59	0,001	0,05	0,06	0,03	0,01
5	0,23	0,12	0,85	1,45	0,53	0,51	0,68	0,08	0,001	0,05	0,03	0,01
6	0,21	0,23	0,89	1,45	0,54	0,55	0,54	0,03	0,001	0,07	0,03	0,01
7	0,17	0,18	0,85	1,40	0,52	0,54	0,63	0,05	0,001	0,06	0,02	0,01
8	0,17	0,28	0,91	1,32	0,45	0,46	0,59	0,06	0,001	0,06	0,03	0,01
9	0,15	0,20	0,79	0,08	0,56	0,25	0,51	0,002	3,38	0,08	0,047	0,016
10	0,14	0,17	0,75	0,07	0,50	0,13	0,47	0,001	2,57	0,08	0,053	0,025
11	0,14	0,26	0,78	0,09	0,55	0,68	0,56	0,002	2,88	0,07	0,033	0,020
12	0,12	0,21	0,71	0,07	0,52	0,5	0,44	0,001	2,43	0,08	0,054	0,027
13	0,22	0,18	0,64	1,59	0,46	0,08	0,48	0,001	0,003	0,09	0,031	0,017
14	0,21	0,23	0,73	1,73	0,53	0,23	0,55	0,001	0,001	0,09	0,033	0,017
15	0,22	0,20	0,84	1,70	0,58	0,52	0,63	0,001	0,001	0,08	0,035	0,016
16	0,21	0,19	0,79	1,62	0,59	0,77	0,61	0,001	0,001	0,09	0,033	0,020

Металлографические исследования показали (табл. 3.23, рис. 3.26), что

микроструктура наплавленного слоя порошковой проволокой системы Fe–C–Si–Mn–Cr–Ni–Mo, микролегированной ванадием и кобальтом состоит из мартенсита, формирующегося внутри границ бывшего аустенитного зерна, аустенита остаточного, присутствующего в небольшом количестве в виде отдельных островков, и тонких прослоек δ -феррита, располагающегося по границам бывших зерен аустенита, при отсутствии хрома – структура феррито-перлитная. Анализ полученных результатов показал, что степень влияния различных химических элементов на твердость наплавленного слоя и скорость износа образцов разная. В исследуемых пределах углерод, хром, молибден, никель, марганец и в незначительной мере ванадий одновременно повышают твердость наплавленного слоя и уменьшают скорость износа образцов (рис. 3.27 а – е).

Таблица 3.24 – Характеристики микроструктуры и свойства металла наплавленных слоев

№ образца	Структура	Размер игл, мкм.	Величина зерна аустенита	HRC	Скорость истирания, 10 ⁴ г/об
1	Мартенсит	3-10	6, 5	41	0,290
2	Мартенсит	3-8	6, 5	40	0,370
3	Мартенсит	4-8	5, 6	40	0,358
4	Мартенсит	2-8	5, 6	41	0,359
5	Мартенсит	3-5	6, 5	25	1,360
6	Мартенсит	3-5	6	21	1,650
7	Мартенсит	3-5	5, 6	21	1,150
8	Мартенсит	2-5	5, 6	21	0,888
9	Феррито-перлитная	-	4, 5	17	1,150
10	Феррито-перлитная	-	4, 5	16	0,396
11	Феррито-перлитная	-	4	16	1,700
12	Феррито-перлитная	-	4	16	1,860
13	Мартенсит	2-5	6, 5	20	1,500
14	Мартенсит	2-4	6	25	1,340
15	Мартенсит	2-5	6	29	1,500
16	Мартенсит	2-4	6	28	0,920

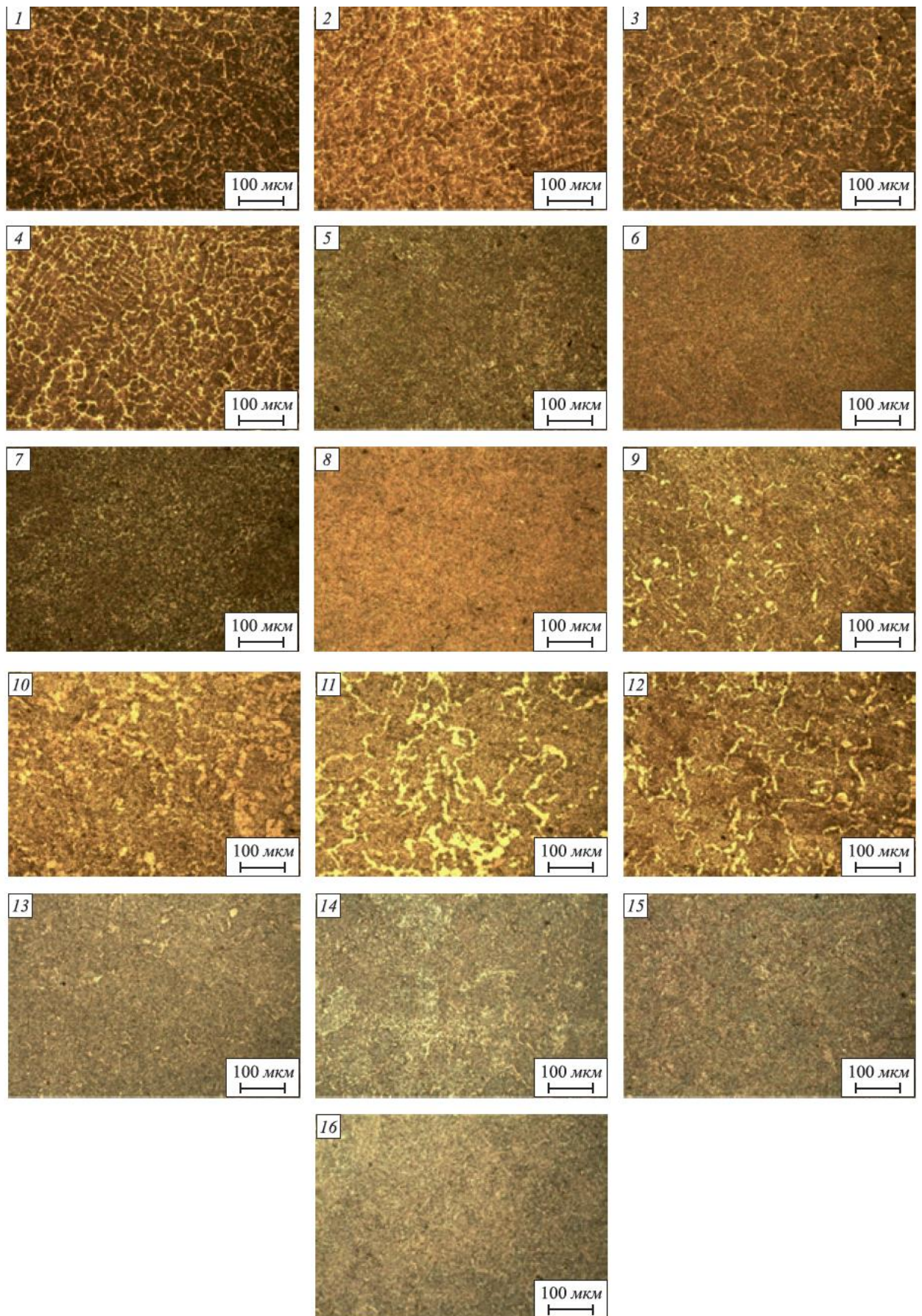


Рисунок 3.26 – Микроструктура наплавленного слоя образцов, $\times 100$

Кобальт повышает и твердость и износ (рис. 3.27 ж). При увеличении концентрации вольфрама снижается твердость и увеличивается износ (рис. 3.27 з). Это можно объяснить только структурой материала или матрицей. В случае отсутствия твердых частиц карбидов, вмонтированных в матрицу, эффект от введения кобальта отрицательный.

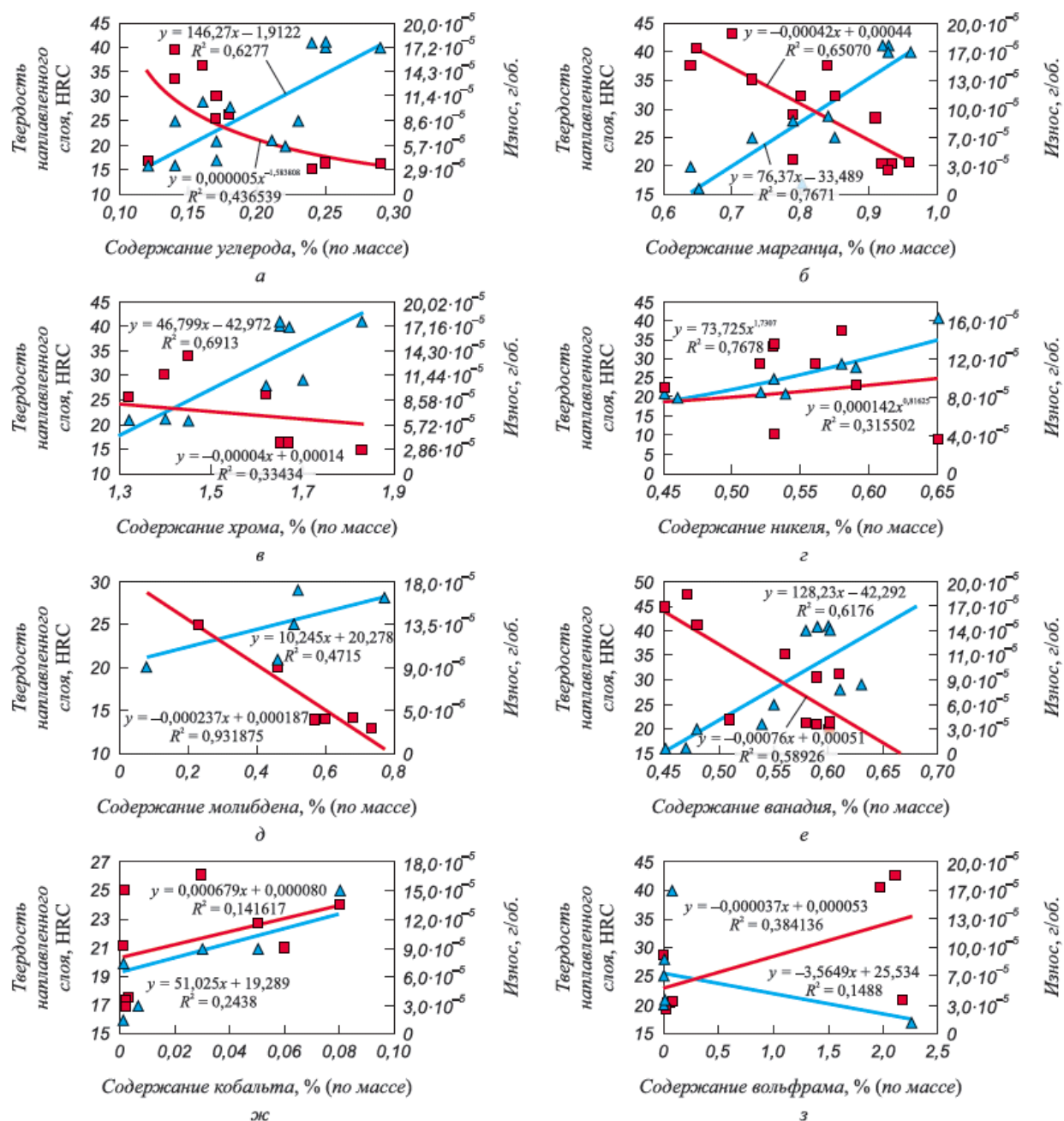


Рисунок 3.27 – Зависимости влияния содержания легирующих элементов С (а), Mn (б), Cr (в), Ni (г), Mo (д), V (е), Co (ж), W (з) на твердость (■) и износ (▲) металла наплавленных слоев

При этом влияние вольфрама на твердость наплавленного слоя и скорость износа образцов, в первую очередь, связано со структурой металлической матрицы, причем замена мартенситной структуры в наплавленном слое на феррито-перлитную также не оказало большого положительного влияния на износостойкость.

По результатам испытаний на износ и твердость образцов с данной структурой, было выявлено, что использование вольфрама в качестве основного легирующего элемента при абразивном изнашивании в качественном и количественном отношении уступает хрому. В данном случае (как и в предыдущей серии опытов (образцы Г13 – Г16)) низкая вязкость матрицы не позволяет удерживать на поверхности карбиды вольфрама, в результате чего износ осуществляется не по схеме равномерного истирания поверхности, а по схеме выкрашивания частиц карбидов из матрицы, в результате чего в матрице образуются трещины, способствующие дополнительному износу матрицы.

Уровень загрязненности неметаллическими включениями не оказывает значительного влияния на износ образцов (табл. 3.25).

По результатам многофакторного анализа данных для серии образцов №№ 1 – 16 получены зависимости твердости (HRC) и износа (И) металла наплавленного слоя от содержания легирующих элементов:

$$\text{HRC} = 4,82 + 45,39 \cdot \text{C} + 30,14 \cdot \text{Si} - 29,47 \cdot \text{Mn} + 17,89 \cdot \text{Cr} - 8,00 \cdot \text{Ni} + 12,095 \cdot \text{Mo} + 46,45 \cdot \text{V} - 164,74 \cdot \text{Co} + 11,96 \cdot \text{W} - 306,3 \cdot \text{Cu} + 505,72 \cdot \text{S} - 996,48 \cdot \text{P} \quad (\text{ошибка аппроксимации } 0,34\%);$$

$$\text{И} = 0,000237 - 0,00035 \cdot \text{C} + 0,0000556 \cdot \text{Si} - 0,00038 \cdot \text{Mn} + 0,000245 \cdot \text{Cr} + 0,000168 \cdot \text{Ni} + 0,000141 \cdot \text{Mo} - 0,00072 \cdot \text{V} + 0,00281 \cdot \text{Co} + 0,000141 \cdot \text{W} + 0,00101 \cdot \text{Cu} + 0,00166 \cdot \text{S} - 0,00351 \cdot \text{P} \quad (\text{ошибка аппроксимации } 3,21 \%).$$

Вычисленные значения средней ошибки аппроксимации свидетельствуют о том, что полученные зависимости являются адекватными и их можно использовать для определения результирующих показателей.

Таблица 3.25 –Уровень загрязненности неметаллическими включениями

№ образца	Силикаты	Оксиды точечные
1	1б, 2б, 3а	1а
2	2б, 2а, 3а	1а
3	2б, 3а	1а
4	2б, 3а	1а
5	2б, 2а, 3а	1а
6	1б, 2б, 3а	1а
7	2б, 3а	1а
8	2б, 3а (1б)	1а
9	1б, 2б, 3а	1а
10	1б, 2б, 2а	1а, 2а
11	1б, 2б, 3а	1а
12	1б, 2б, 3а	1а
13	1б, 2б	1а, 2а
14	2б, 1б	1а
15	1б, 2б	1а
16	2б, 1б	1а, 2а

Для двух серий образцов табл. 3.22 и табл. 3.23 получены обобщенные зависимости твердости наплавленного слоя и его износостойкости от содержания легирующих элементов, % масс.:

$HRC = 21,2 + 60,47 \cdot C - 6,34 \cdot Si - 6,85 \cdot Mn + 3,28 \cdot Cr + 17,17 \cdot Mo - 7,39 \cdot Ni - 29,46 \cdot Co + 5,28 \cdot Cu - 0,62 \cdot W - 14,79 \cdot V + 88,95 \cdot S - 200,39 \cdot P$ (ошибка аппроксимации 0,31%);

$I = -0,001156 - 0,00038 \cdot C - 0,000091 \cdot Si - 0,00105 \cdot Mn + 0,000074 \cdot Cr - 0,00066 \cdot Mo + 0,0000248 \cdot Ni - 0,0028 \cdot Co - 0,00019 \cdot Cu - 0,0000093 \cdot W + 0,000802 \cdot V - 0,000327 \cdot S + 0,000867 \cdot P$ (ошибка аппроксимации 9,27%).

Общие для данных опытов (с низким и высоким содержанием хрома) зависимости твердости наплавленного слоя и его износостойкости от содержания легирующих элементов:

$HRC=17,03+19,49\cdot C-2,27\cdot Si-9,43\cdot Mn+4,25\cdot Cr+15,67\cdot Mo+8,35\cdot Ni-33,56\cdot Co+12,41\cdot Cu+191,12\cdot W-10,69V-22,45\cdot S+46,16\cdot P$ (ошибка аппроксимации составляет 1,09%);

$I=0,000106-0,000268\cdot C+0,0000179\cdot Si-0,0000447\cdot Mn+0,0000108\cdot Cr-0,0000984\cdot Mo+0,000036\cdot Ni+0,000121\cdot Co-0,0000362\cdot Cu-0,000647\cdot W+0,000186\cdot V-0,000229\cdot S+0,000722\cdot P$ (ошибка аппроксимации 2,94 %).

Анализ полученных результатов показывает, что степень влияния различных химических элементов на твердость наплавленного слоя и износ образцов различная. В исследуемых пределах, углерод, кремний, марганец, хром и молибден одновременно повышают твердость наплавленного слоя и уменьшают износ образцов, ванадий имеет такую же тенденцию для каждой из серий. Никель повышает твердость и износ. При исследовании влияния вольфрама и кобальта на свойства наплавленного слоя установлено, что повышение концентрации вольфрама несколько увеличивает твердость наплавленного металла, однако при этом снижается износостойкость. Кобальт же снижает и твердость, и износ. Это, по-видимому, связано с высокопрочной твердой мартенситной матрицей, в которую «вмонтированы» более твердые карбиды вольфрама. Низкая вязкость матрицы не позволяет удерживать на поверхности карбиды вольфрама, в результате чего износ осуществляется не по схеме равномерного истирания поверхности, а по схеме выкрашивания высокопрочных частиц карбидов из матрицы, в результате чего в матрице образуются трещины, способствующие дополнительному износу матрицы. Легирование кобальтом сопровождается получением более вязкой, но менее твердой матрицы. В случае отсутствия твердых частиц карбидов, вмонтированных в матрицу, эффект от введения кобальта отрицательный. Результаты экспериментов показывают нецелесообразность введения в исследуемых пределах в состав шихты разработанных проволок вольфрама и кобальта.

Отдельно следует остановиться на влиянии хрома. При сравнении первой и второй серий наплавов определено, что повышение концентрации хрома в наплавленном слое в три раза, позволяет увеличить твердость в среднем

в 1,5 раза и снизить износ на 45 %.

На рис. 3.28 представлены значения твердости и скорости износа металла наплавленных слоев экспериментальных серий образцов, представленных в табл. 3.22 и 3.23. Коэффициент детерминации составляет 0,48, что свидетельствует о наличии связи между этими свойствами для исследуемых составов сталей. Полученная зависимость рекомендуется для прогнозных оценок износостойкости наплавов аналогичного химического состава на основе имеющихся значений их твердости.

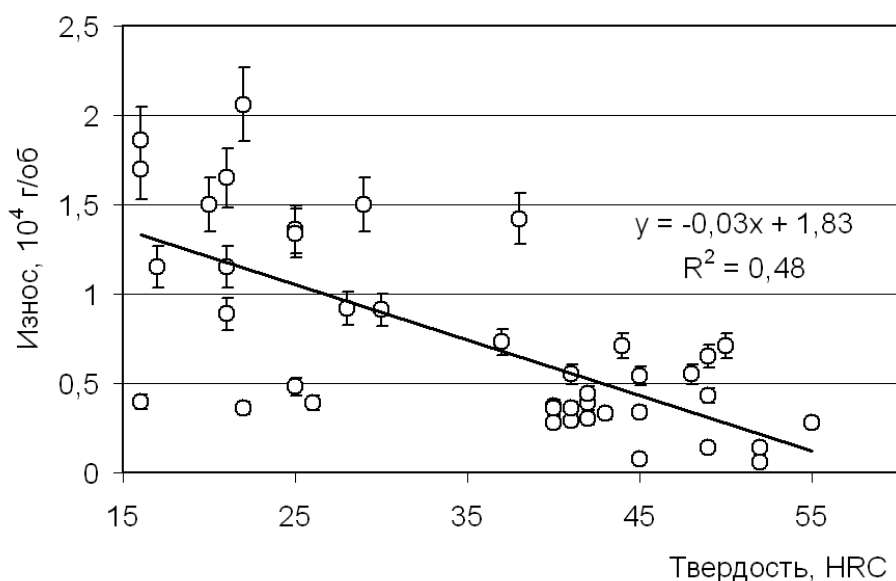


Рисунок 3.28 – Твердость и скорость износа металла наплавленных слоев экспериментальной серии образцов Fe–C–Si–Mn–Cr–Ni–Mo

На основе результатов проведенных исследований разработаны новые составы порошковых проволок, которые защищены патентами РФ №№ 2632505 и 2641590 [249, 250].

Выводы по Главе 3

1. В результате проведенных лабораторных исследований подтвержден газозащитный и рафинирующий эффекты углеродсодержащих материалов, вводимых в состав порошковых проволок. Использование углерод-

фторсодержащего материала взамен аморфного графита в новых составах порошковой проволоки на базе Нп-25Х5ФМС и 35В9Х3СФ приводит к снижению содержания водорода и пористости металла наплавленных слоев, способствует повышению износостойкости и уменьшает количество содержащихся в нем неметаллических включений, в том числе строчечных оксидных включений и недеформируемых силикатов.

2. Сопоставляя результаты исследований микроструктуры и химического состава металла наплавленных слоев, выполненных с применением порошковой проволоки систем Fe-C-Si-Mn-Cr-V-Mo и Fe-C-Si-Mn-Cr-W-V установлено, что повышение твердости и износостойкости металла реализовано посредством твердорастворного упрочнения и упрочнения частицами второй фазы.

3. Применение углеродфторсодержащих материалов позволяет реализовать концепцию прямого легирования металла наплавленных слоев и расширяют возможность применения в составе порошковых проволок различных рудных материалов и оксидов легирующих элементов, в частности вольфрамовых руд, оксидов хрома и марганца.

4. Установлено, что использование вольфрамового концентрата взамен порошка вольфрама в шихте проволоки не повышает загрязненность наплавленного металла оксидами точечными и силикатами недеформирующимися. Показано, что использование вольфрамового концентрата взамен порошка вольфрама обеспечивает значительное уменьшение величины бывшего зерна аустенита в структуре наплавленного слоя вольфрамсодержащей проволокой типа Н. Введение вольфрамового концентрата в шихту порошковой проволоки типа Е способствует незначительному измельчению игл мартенсита, уменьшению величины первичного зерна аустенита и повышению микротвердости мартенсита в структуре наплавленного слоя. Проведенные исследования износостойкости наплавленного слоя показали, что введение вольфрамового концентрата взамен порошка вольфрама в состав шихты про-

волоки класса Н способствует значительному повышению твердости наплавленного слоя и уменьшению скорости его истирания.

5. На основе статистической обработки данных результатов лабораторных экспериментов с применением методов многофакторного анализа получены зависимости, позволяющие осуществлять прогнозные расчеты твердости и скорости износа металла наплавленных слоев в зависимости от химического состава последнего.

6. Для порошковых проволок систем Fe–C–Si–Mn–Cr–Ni–Mo, Fe–C–Si–Mn–Cr–V–Mo и Fe–C–Si–Mn–Cr–W–V исследованы структурно-фазовые состояния наплавов и установлены закономерности влияния химического состава на твердость и износостойкость металла наплавленных слоев.

7. На основе проведенных исследований разработаны и защищены патентами РФ №№ 2661126, 2623981, 2579328, 2681052 составы шихт для порошковых проволок и №№ 2632505, 2641590 новые составы порошковых проволок.

ГЛАВА 4 АНАЛИЗ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ, ДЕФЕКТНОЙ СУБСТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ РАЗРУШЕНИЯ МЕТАЛЛА НАПЛАВОК И СВАРНЫХ ШВОВ, ВЫПОЛНЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ УГЛЕРОДФТОРСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

В главе представлены результаты исследования методами современного физического материаловедения, сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии структурно-фазового состояния, дефектной субструктуры и морфологии поверхности разрушения металла наплавов и сварных швов, выполненных электродуговым способом с применением углеродфторсодержащих флюсовых материалов [251, 252].

4.1 Исследование влияния элементного состава порошковой проволоки системы Fe–C–Si–Mn–Cr–Ni–Mo на структуру и фазовый состав металла наплавленных слоев

Результаты исследования свойств металла наплавов, выполненных с применением порошковой проволоки системы Fe-C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo и углеродфторсодержащих флюсовых материалов показали перспективность их практического применения в условиях интенсивных абразивных воздействий [253, 254]. Важными вопросами при разработке нового наплавочного материала является выбор системы легирования сплава, учет условий работы детали или изделия, стоимость наплавочного материала, обеспечение необходимого комплекса свойств на протяжении всего периода эксплуатации. Оптимально подобранный химический состав порошковой проволоки является основой формирования наплаваемых покрытий, обладающих высокими значениями твёрдости, абразивной и ударно-абразивной износостойкости [255 – 257]. Для обоснованного выбора материала покрытий, соответствующих условиям их эксплуатации, необходимо проведение исследований структурно-фазового состояния, дефектной субструктуры и морфологии поверхности разрушения металла.

В настоящей главе в качестве материала исследования использованы образцы наплавов, элементный состав которых приведен в табл. 4.1. Образец №1 соответствует образцу Г3 (табл. 3.22) при этом наплавленный металл получен при использовании в составе порошковой проволоки аморфного углерода. Образец №2 соответствует образцу Г17 (табл. 3.22). Он получен при использовании в составе порошковой проволоки углеродфторсодержащего материала.

Анализ состава металла наплавов, приведенных в табл. 4.1, показывает, что наплавляемым материалом является порошковая проволока из низкоуглеродистой сложнолегированной стали. Наплавляемые образцы отличаются по степени легирования, а именно, концентрация легирующих элементов (C, Si, Mn, Cr, Mo, Ni, Al, Co, Cu, W, Ti, V) в образце №2 суммарно составляет 6,16 масс. %, в образце №1 – 4,778 масс. %.

Таблица 4.1 – Химический состав металла образцов наплавки

№	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Al	Co	Cu	W	Ti	V	S	P
№1 (Г3)*	0,09	0,45	0,53	3,18	0,3	0,15	0,01	0,01	0,05	сл	0,002	0,006	0,027	0,019
№2 (Г17)**	0,13	0,56	0,91	3,94	0,25	0,26	0,02	0,003	0,08	0,03	0,001	0,006	0,04	0,17

Примечание: в составе порошковой проволоки использован * – аморфный углерод, ** – углеродфторсодержащий материал

Схема препарирования образца наплавки для исследований металла методами просвечивающей электронной микроскопии представлена на рис. 4.1.

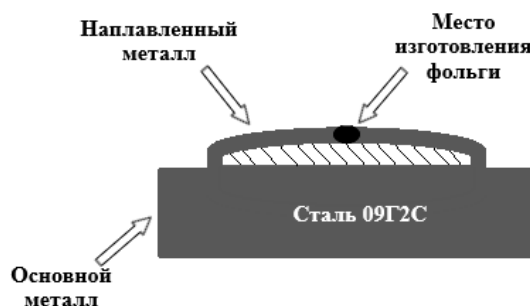


Рисунок 4.1 – Схема препарирования образца наплавки при исследовании методами просвечивающей электронной микроскопии

Пластинку для изготовления фольги вырезали параллельно и максимально близко к поверхности наплавленного металла.

4.1.1 Наплавка проволокой системы Fe–C–Si–Mn–Cr–Ni–Mo с использованием аморфного углерода

Дефектная структура поверхности наплавки. Исследования структуры шлифа наплавленного металла осуществляли методами сканирующей электронной микроскопии. Объекты исследования для сканирующей электронной микроскопии готовили следующим образом методами. На первом этапе полировали поверхность образца в плоскости, параллельной поверхности основы. На втором этапе полированную поверхность металла наплавки облучали импульсным электронным пучком на установке «СОЛО» [258]. Параметры пучка электронов: энергия ускоренных электронов 17 кэВ, плотность энергии пучка электронов 10 Дж/см², длительность импульсов 50 мкс, количество импульсов 3, частота следования импульсов 0,3 с⁻¹; давление остаточного газа (аргон) в рабочей камере установки 0,02 Па. Следуя результатам, полученным при моделировании температурного поля, формирующегося в процессе облучения поверхности наплавки импульсным электронным пучком с указанными параметрами, на поверхности образца достигается температура (1020 – 1070) °С, которая удерживается в течение длительности импульса, т.е. 50 мкс [259].

Характерные электронно-микроскопические изображения структуры наплавленного слоя, выявленной в результате облучения импульсным электронным пучком, приведены на рис. 4.2.

Анализ результатов, приведенных на рис. 4.2, свидетельствует о том, что облучение поверхности наплавки импульсным электронным пучком сопровождается формированием многочисленных микрократеров (рис. 4.2 а), что характерно для такого вида скоростного термического воздействия [260].

Кратеры содержат частицы второй фазы преимущественно округлой формы (рис. 4.2 б, частицы указаны стрелками). Размеры частиц изменяются в весьма широких пределах от 0,25 мкм до 2,5 мкм.

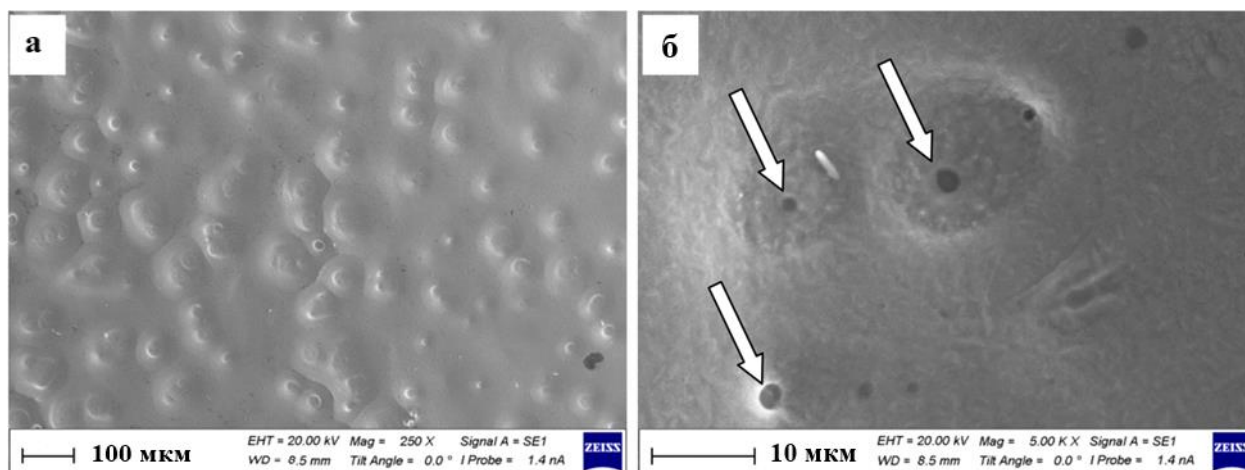


Рисунок 4.2 – Структура металла наплавленного слоя, подвергнутого полировке и последующему облучению импульсным электронным пучком (на (б) стрелками указаны частицы второй фазы) (СЭМ)

В отдельных случаях в объеме частиц обнаруживаются микротрещины, что может свидетельствовать, во-первых, о высоком уровне упругих полей напряжений, формирующихся в данном объеме наплавки при высокоскоростной термической обработке, инициированной импульсным электронным пучком, и, во-вторых, о повышенной хрупкости частиц второй фазы, формирующихся в наплавляемом металле (рис. 4.3, частица с трещинами указана стрелкой). Анализ структуры изломов позволяет рассмотреть механизмы разрушения наплавленного металла и оценить степень его хрупкости. На рис. 4.4 приведены результаты, полученные при исследовании поверхности излома наплавленного металла. Отчетливо видно, что вдоль границы раздела «наплавленный слой / основной металл» присутствуют поры различных размеров (рис. 4.4, поры указаны стрелками). Микротрещины указанным методом анализа образцов на границе раздела «наплавленный слой / основной металл» не обнаружены.

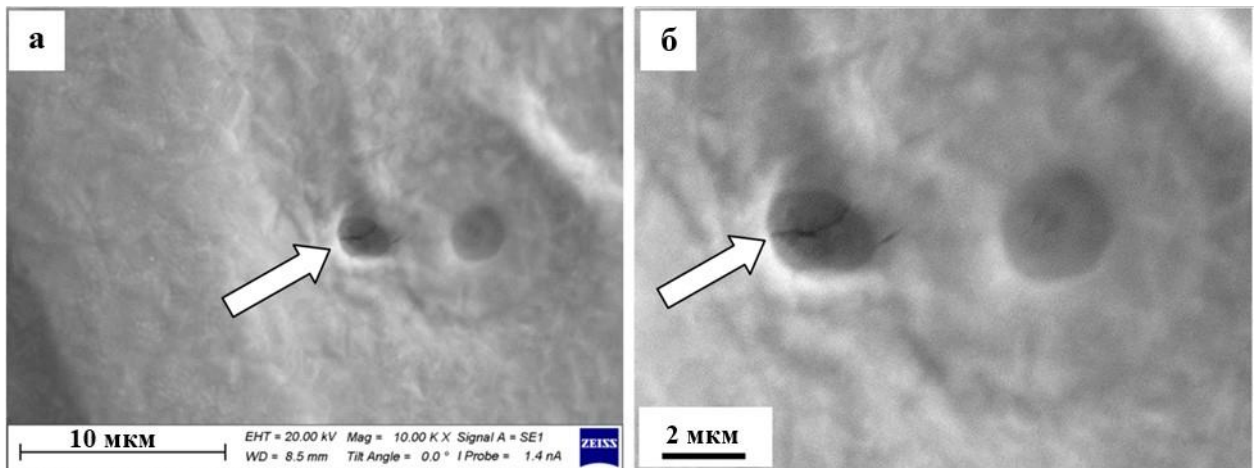


Рисунок 4.3 – Структура металла наплавленного слоя, подвергнутого полировке и последующему облучению импульсным электронным пучком (стрелками указаны частицы, содержащие микротрещины) (СЭМ)

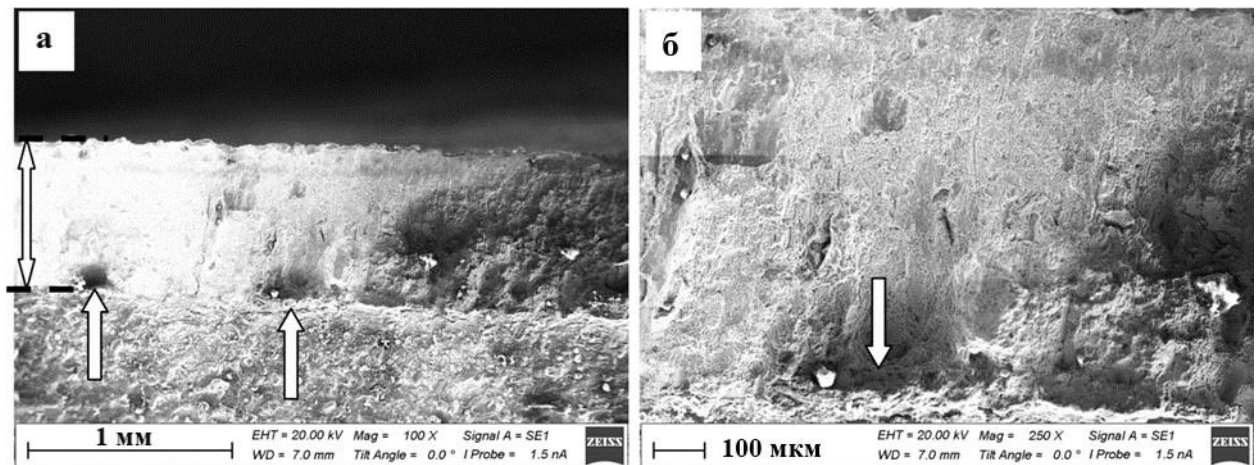


Рисунок 4.4 – Структура излома стали с наплавленным слоем (на (а) двойной стрелкой указан наплавленный слой, одинарными стрелками на (а) и (б) обозначены поры, расположенные вдоль границы раздела наплавленного слоя и основного металла)

Основным типом структуры излома наплавленного металла являются ямки вязкого разрушения (рис. 4.5). Весьма часто на дне ямок излома располагаются частицы второй фазы округлой формы (рис. 4.5 б, частицы второй фазы указаны стрелками). Это свидетельствует о том, что причиной разрушения материала является наличие частиц в данном объеме образца.

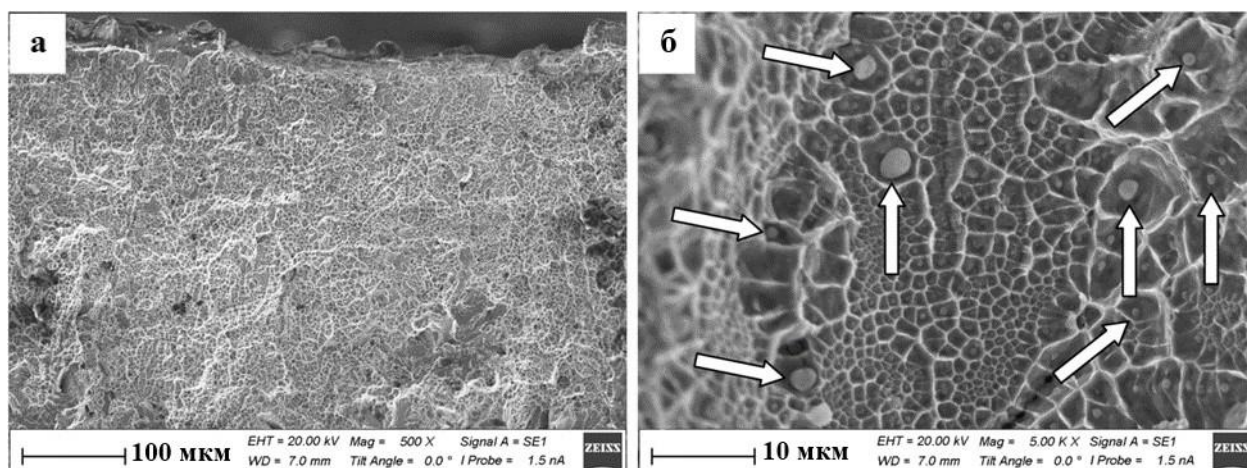


Рисунок 4.5 – Ямки отрыва вязкого излома наплавленного металла (стрелками на (б) указаны частицы второй фазы)

Исследования показывают, что в изломах присутствуют ямки отрыва двух размерных уровней. А именно, ямки, средние размеры (диаметр) которых составляют 5,5 мкм (рис. 4.6 а) и ямки, средний размер которых составляет 1,3 мкм (рис. 4.6 а, б). Частицы второй фазы в ямках малых размеров не наблюдаются (рис. 4.6 б). Отмечено, что области с ямками второго (малого) размерного уровня располагаются на изломе в виде областей небольших (20-30 мкм) размеров, либо в виде протяженных прослоек, оконтуривающих области с ямками первого размерного уровня (рис. 4.6 а, протяженная область указана стрелками).

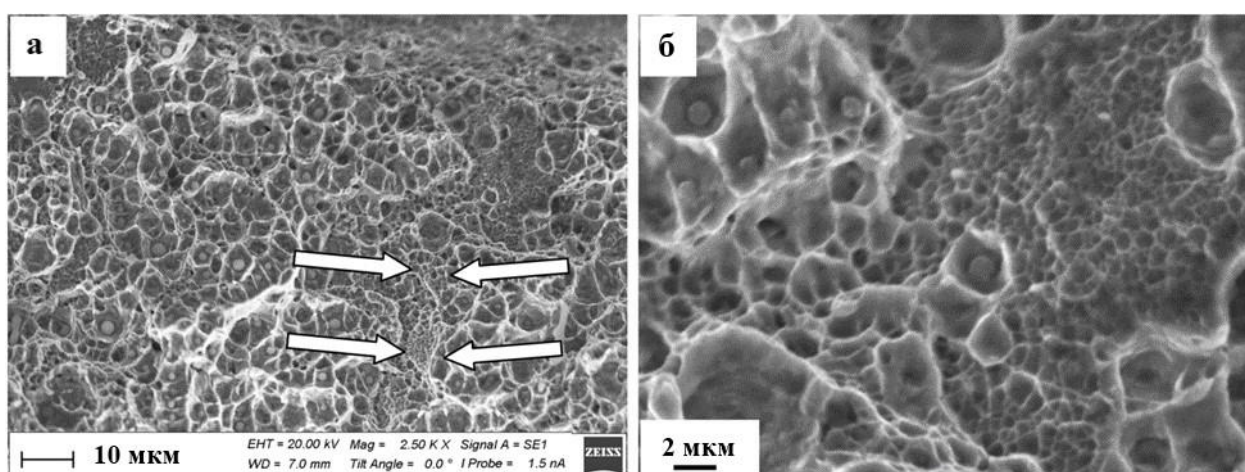


Рисунок 4.6 – Структура поверхности разрушения металла наплавки (стрелками на (а) обозначена область вязкого излома с ямками второго (малого) размерного уровня)

Особенностью структуры поверхности разрушения исследуемой наплавки является наличие областей квазихрупкого излома (рис. 4.7). Размеры данных областей достигают 40 мкм. На поверхности квазихрупкого разрушения наблюдается ручьистый узор (рис. 4.7 б).

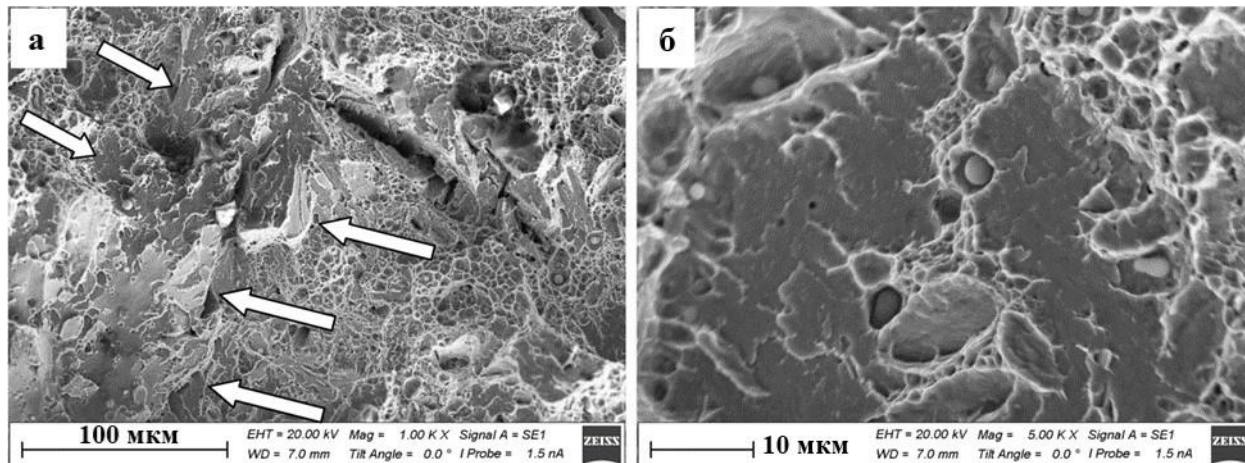


Рисунок 4.7 – Структура поверхности разрушения металла наплавки (стрелками на (а) обозначена область квазихрупкого разрушения)

Весьма часто данные области являются местами зарождения многочисленных микротрещин (рис. 4.8, микротрещины указаны стрелками), которые могли стать причиной зарождения магистральной трещины, разрушившей металл наплавки.

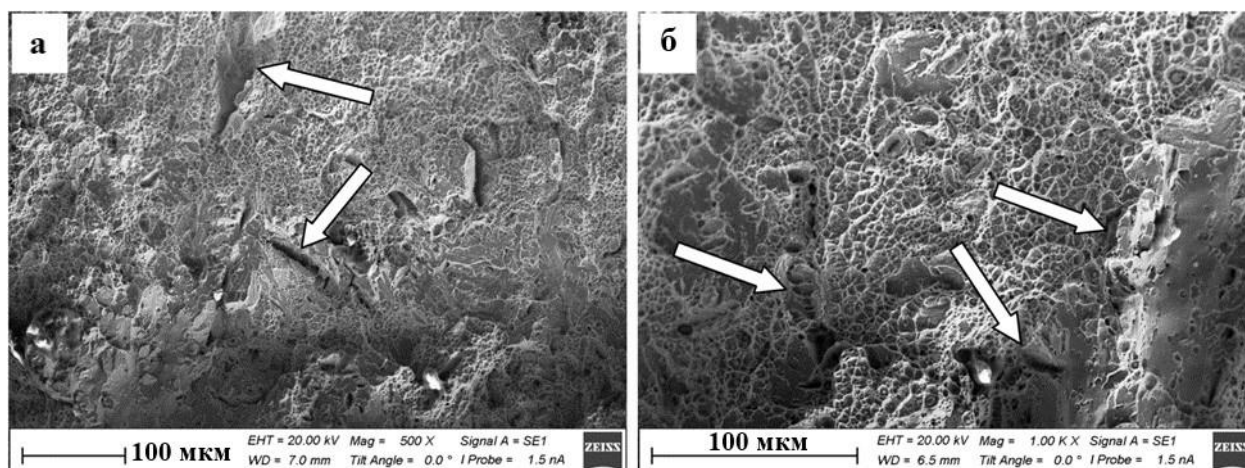


Рисунок 4.8 – Структура поверхности излома металла наплавки (стрелками указаны области хрупкого излома, содержащие микротрещины)

Анализ морфологии фаз и состояния дефектной субструктуры наплавленного металла осуществляли методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии. В результате выполненных исследований установлено, что структура металла наплавки представлена зернами феррита (рис. 4.9 а) и зернами нижнего бейнита (рис. 4.9 б). Анализируя результаты, представленные на рис. 4.9 а, можно отметить, что в зернах феррита присутствует субзеренная структура.

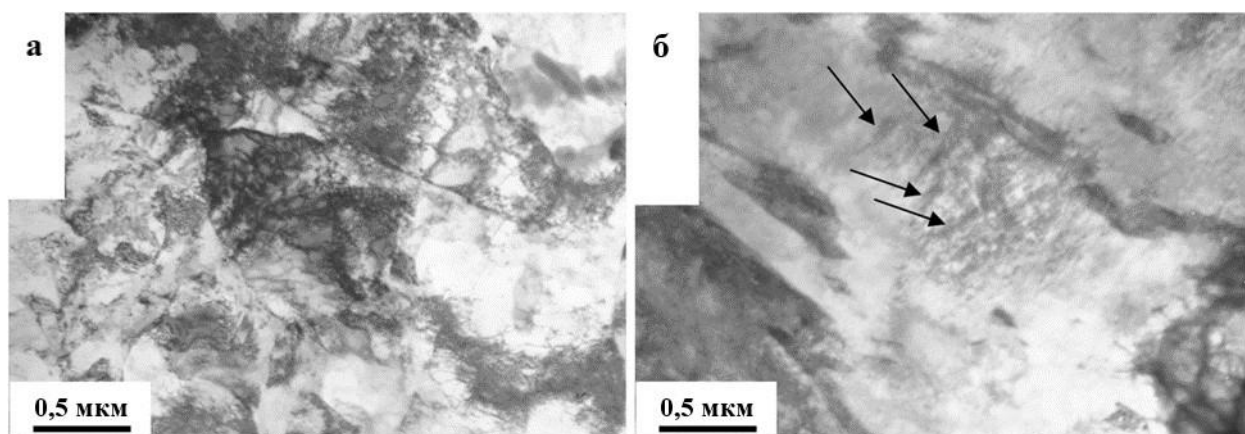


Рисунок 4.9 – Электронно-микроскопическое изображение структуры металла наплавки (на (б) стрелками указаны частицы цементита, расположенные в пластинах нижнего бейнита)

Микродифракционный анализ структуры наплавки выявил присутствие на электронограммах, наряду с рефлексами феррита и цементита (фаз, характерных для данного типа структуры), рефлекссы остаточного аустенита (γ -фаза, ГЦК твердый раствор на основе железа). Аустенит обнаруживается в виде тонких прослоек, расположенных вдоль пластин бейнита, а также в виде образований глобулярной формы, расположенных по границам зерен феррита (рис. 4.10). Объемная доля γ -фазы 4,6%.

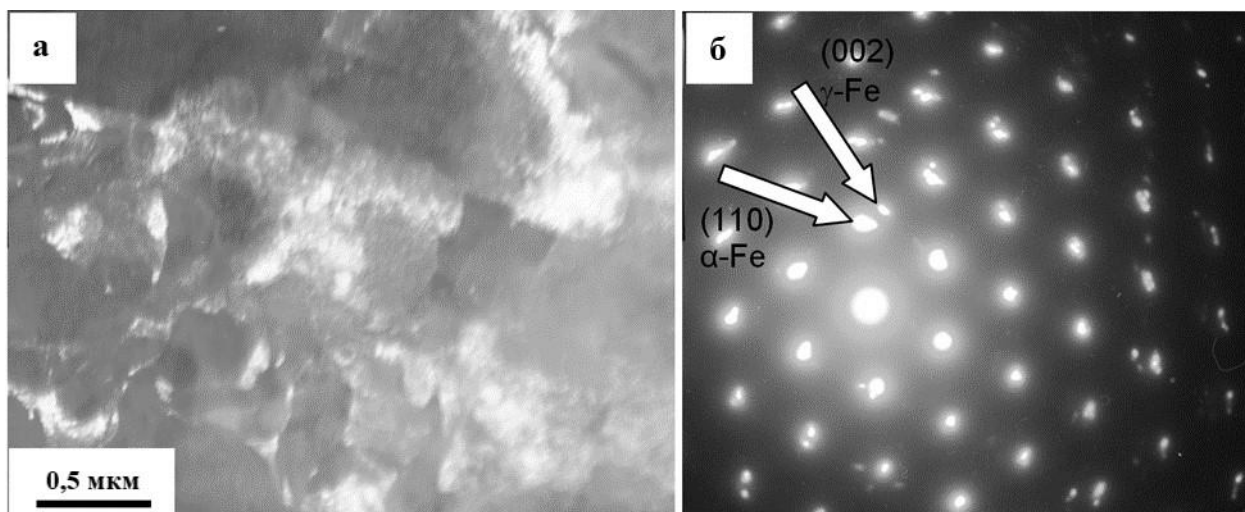


Рисунок 4.10 – Электронно-микроскопическое изображение структуры металла наплавки: а – темное поле, полученное в близко расположенных рефлексах $[110]\alpha\text{-Fe} + [002]\gamma\text{-Fe}$; б – микроэлектронограмма, стрелкой указаны рефлексы, в которых получено темное поле

В объеме пластин бейнита и зерен феррита присутствует дислокационная субструктура в виде хаотически распределенных дислокаций и дислокационных сеток (рис. 4.11). Скалярная плотность дислокаций, усредненная по всем структурным составляющим материала, составляет $4,0 \times 10^{10} \text{см}^{-2}$.

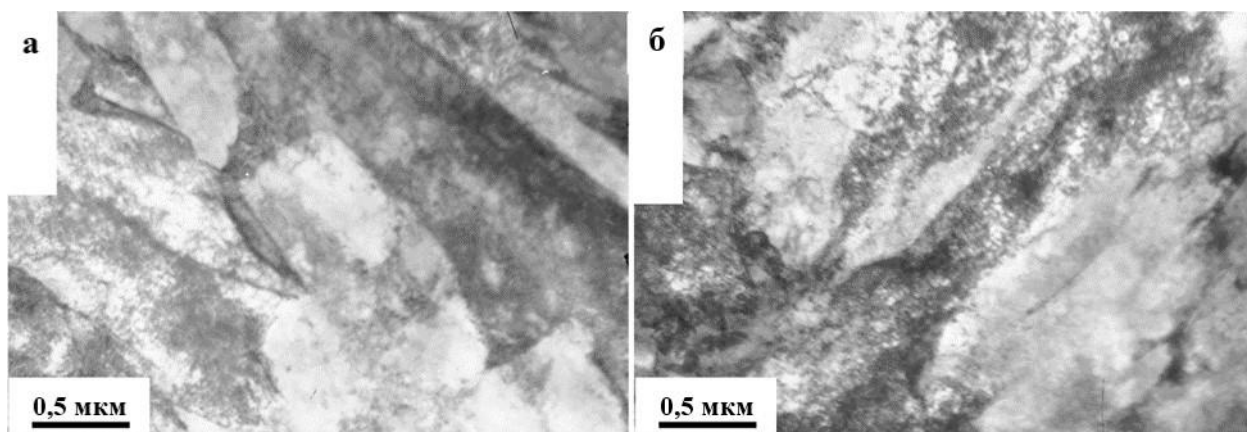


Рисунок 4.11 – Дислокационная субструктура металла наплавки

Анализ структуры наплавленного металла методами тонких фольг позволил провести исследования внутренних (дальнодействующих) полей напряжений, которые проявляются на электронно-микроскопических изображениях структуры в виде изгибных контуров экстинкции [261]. Исследо-

вания показали, что источниками полей напряжений являются внутрифазные границы раздела (границы раздела пластин бейнита и зерен феррита) и межфазные границы раздела (границы раздела различных фаз, типа включение/матраца) (рис. 4.12, контуры указаны стрелками).

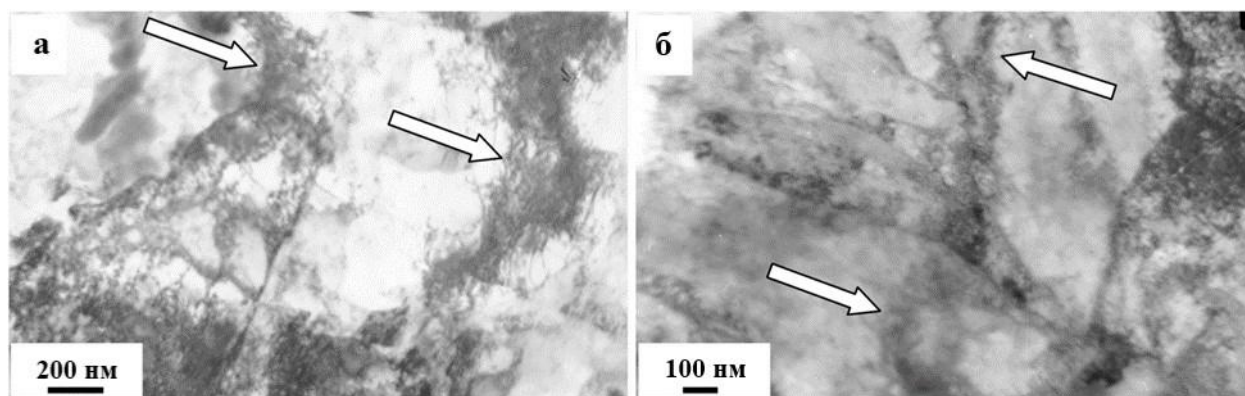


Рисунок 4.12 – Изгибные контуры экстинкции, присутствующие на электронно-микроскопических изображениях структуры наплавленного металла (контуры указаны стрелками)

Амплитуда внутренних полей напряжений, как показано в работах [262 – 264], может быть связана с поперечным размером изгибных контуров. Чем меньше поперечный размер контура, тем выше амплитуда полей напряжений в данной области материала. Используя выражения, приведенные в работах [262 – 264], была оценена скалярная плотность дислокаций, усредненная по всем структурным составляющим материала. Полученное значение составляет $4,0 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Таким образом, представленные в настоящем разделе результаты свидетельствуют о том, что металл наплавки является многофазным материалом, сформированным зернами α - и γ -железа, частицами цементита и включениями на основе примесных элементов. Разрушение металла наплавки протекает преимущественно по вязкому механизму. В изломе, однако, присутствуют и области квазихрупкого разрушения.

4.1.2 Наплавка проволокой системы Fe–C–Si–Mn–Cr–Ni–Mo с использованием углеродфторсодержащего материала

Дефектная структура поверхности наплавки. В результате выполненных методами сканирующей электронной микроскопии исследований выявлено присутствие большого количества включений второй фазы, имеющих, преимущественно, округлую форму (рис. 4.13). Размеры частиц второй фазы изменяются в пределах от 0,25 мкм до 2,5 мкм. Методом случайно брошенных секущих [260] установлено, что количество частиц второй фазы на единицу длины секущей в исследуемом материале составляет $8,2 \text{ мкм}^{-1}$.

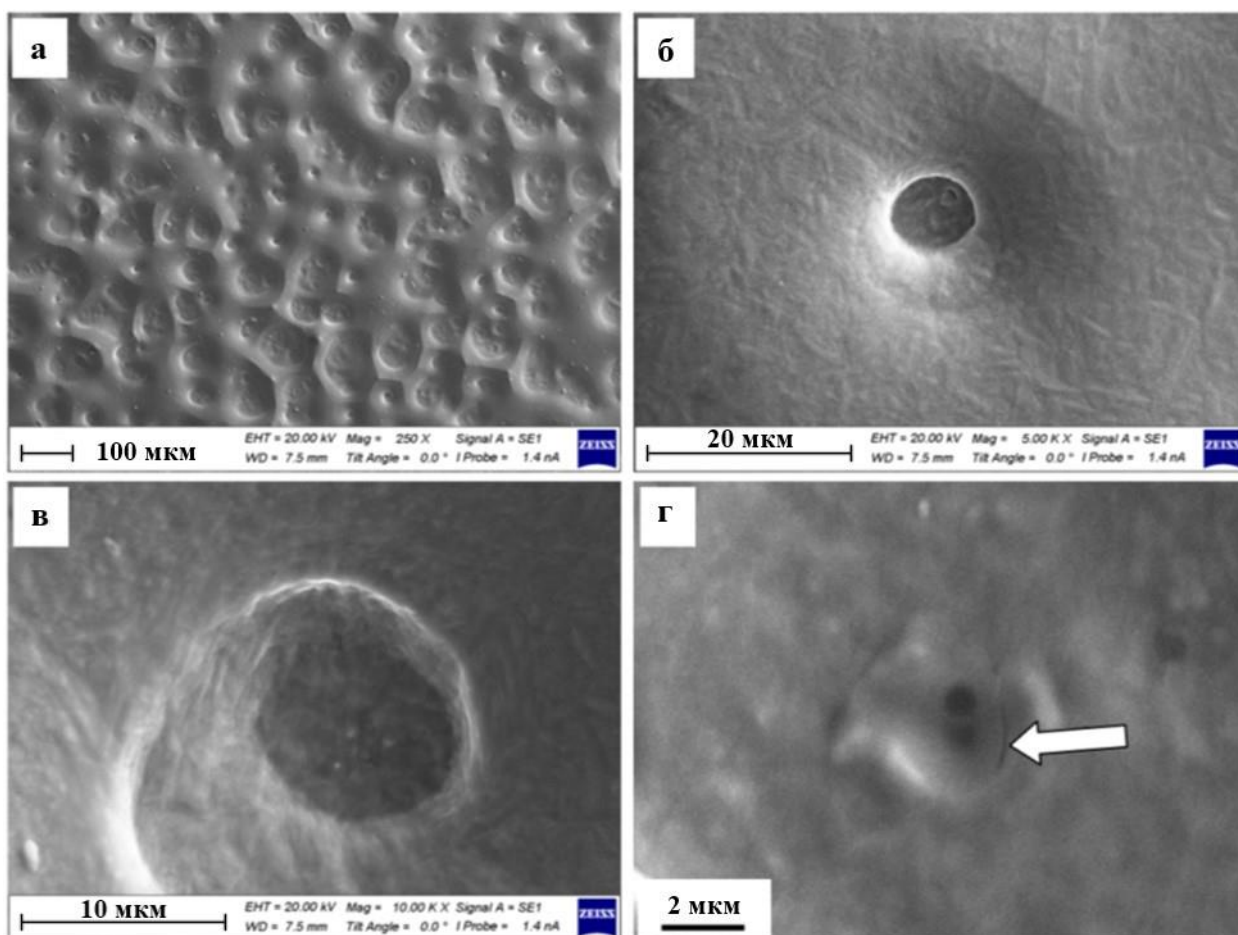


Рисунок 4.13 – Структура поверхности наплавки, облученной импульсным электронным пучком (стрелкой указана микротрещина) (СЭМ)

Исследования структуры поверхности излома позволяют изучить механизмы разрушения материала. На рис. 4.14 приведены результаты, полученные при исследовании поверхности излома наплавленного металла. Отчетливо видно, что вдоль границы раздела наплавленного металла и основы при разрушении материала формируются протяженные пустоты и поры, указывая на ослабленные места конструкции.

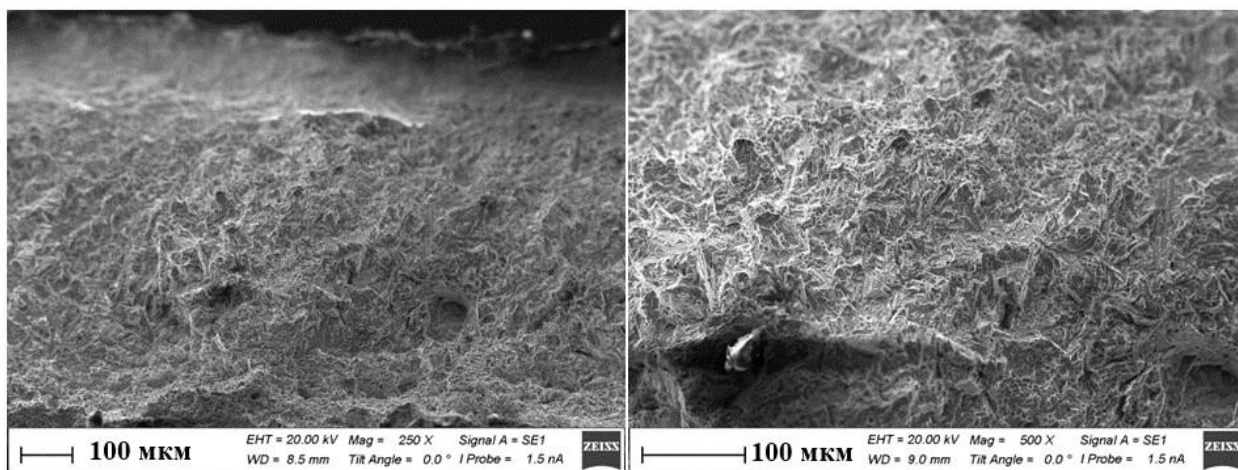


Рисунок 4.14 – Поверхность разрушения металла наплавки

Разрушение металла наплавки осуществляется по вязкому механизму. Основным типом структуры излома являются ямки вязкого разрушения (рис. 4.15). Весьма часто на дне ямок располагаются частицы второй фазы округлой формы, что свидетельствует о том, что причиной разрушения материала является наличие частиц в данном объеме образца (рис. 4.15 б, частицы указаны стрелками).

Исследования показывают, что в изломах присутствуют ямки, средние размеры которых составляют 3,5 мкм. Весьма редко наблюдаются ямки, средние размеры которых изменяются в пределах 1 мкм. Наряду с ямками вязкого излома, на поверхности разрушения обнаруживаются области квазихрупкого излома (рис. 4.16).

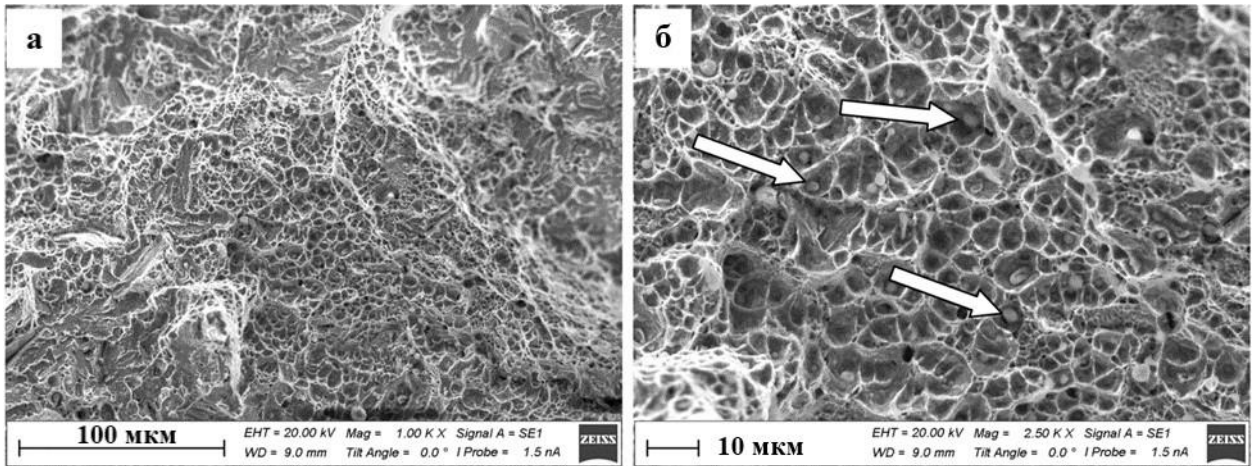


Рисунок 4.15 – Структура поверхности разрушения металла наплавки (на (б) стрелками указаны частицы второй фазы)

Области хрупкого излома дисперсны; присутствие в них большого количества границ, ориентированных различным образом, свидетельствует о сложном характере перемещения микротрещины в данном материале, а именно, о множественном ветвлении микротрещины при перемещении ее в наплавке.

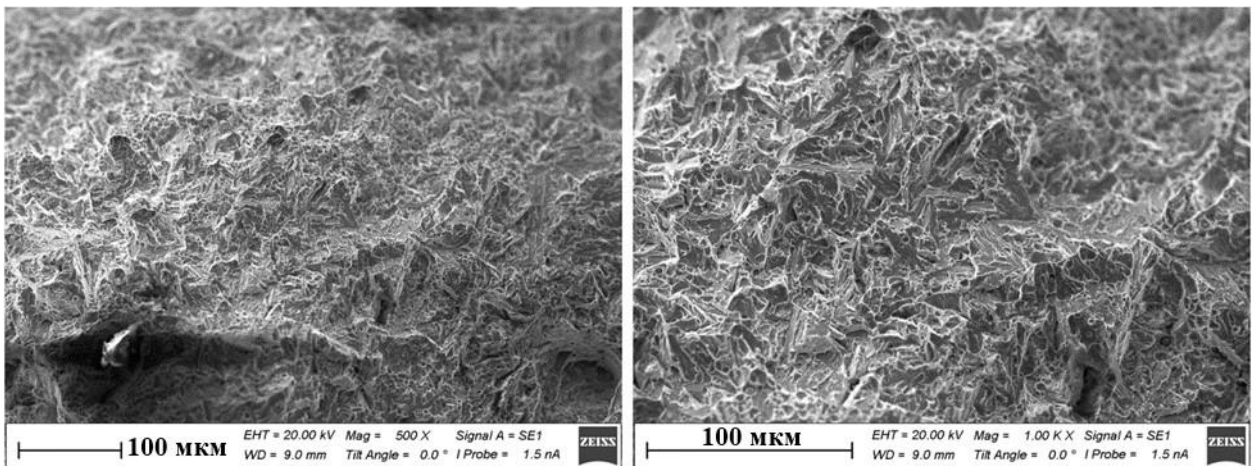


Рисунок 4.16 – Области квазихрупкого разрушения металла наплавки

В результате выполненных методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии исследований установлено, что структура металла наплавки представлена зернами феррита, верхнего бейнита (рис. 4.17 а) и нижнего бейнита (рис. 4.17 б).

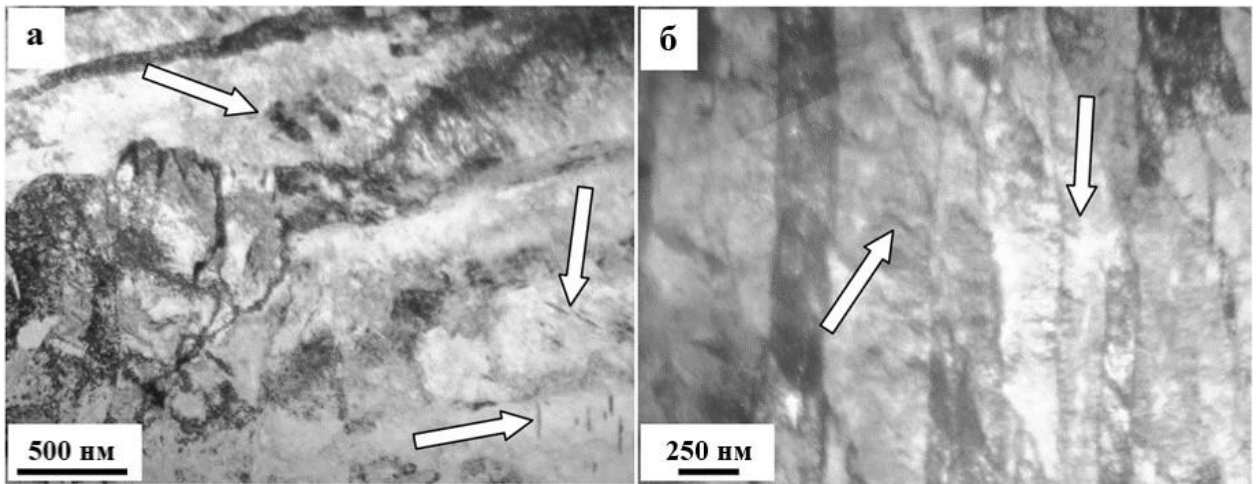


Рисунок 4.17 – Электронно-микроскопическое изображение структуры металла наплавки (стрелками указаны частицы цементита)

Микродифракционный анализ структуры наплавки выявил присутствие на электронограммах, наряду с рефлексами феррита, рефлексы цементита (фазы, характерной для данного типа структуры) и рефлексы остаточного аустенита.

Методами темнопольного анализа показано, что цементит располагается в объеме и вдоль границ пластин феррита (рис. 4.18).

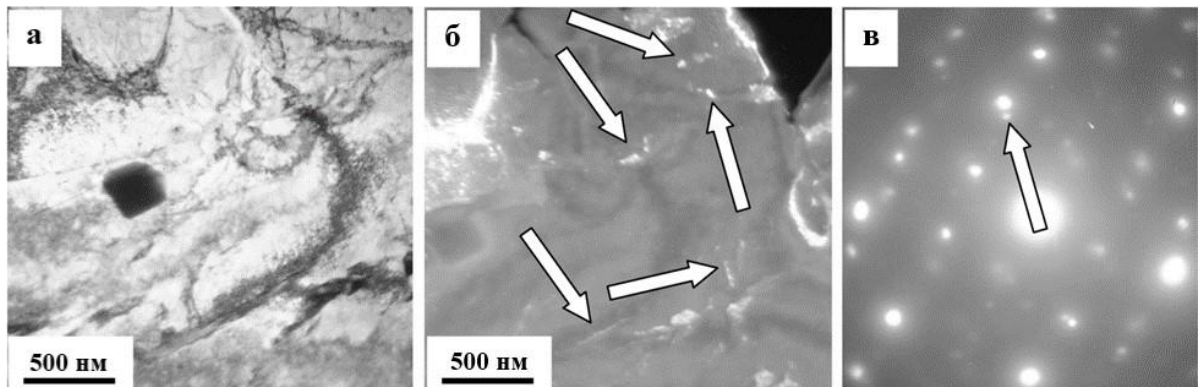


Рисунок 4.18 – Электронно-микроскопическое изображение структуры металла наплавки: а – светлое поле, б – темное поле, полученное в близко расположенных рефлексах $[022]\alpha\text{-Fe} + [320]\text{Fe}_3\text{C}$; в – микроэлектронограмма (стрелкой указаны рефлексы, в которых получено темное поле)

Аустенит обнаруживается в виде тонких прослоек, расположенных вдоль границ пластин бейнита, а также в виде образований глобулярной формы (рис. 4.19).

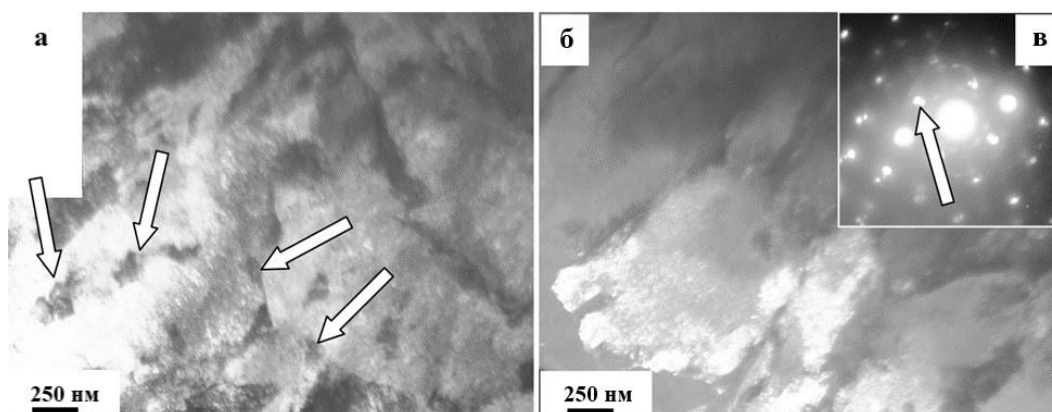


Рисунок 4.19 – Электронно-микроскопическое изображение структуры металла наплавки: а – светлое поле, б – темное поле, полученное в близко расположенных рефлексах $[110]\alpha\text{-Fe} + [220]\gamma\text{-Fe}$; в – микроэлектронограмма (стрелкой указаны рефлексы, в которых получено темное поле)

Дефектная субструктура зерен феррита и пластин бейнита металла наплавки представлена дислокациями, расположенными хаотически или формирующих дислокационные сетки (рис. 4.20). Скалярная плотность дислокаций, усредненная по всем структурным составляющим металла наплавки составляет $5,3 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

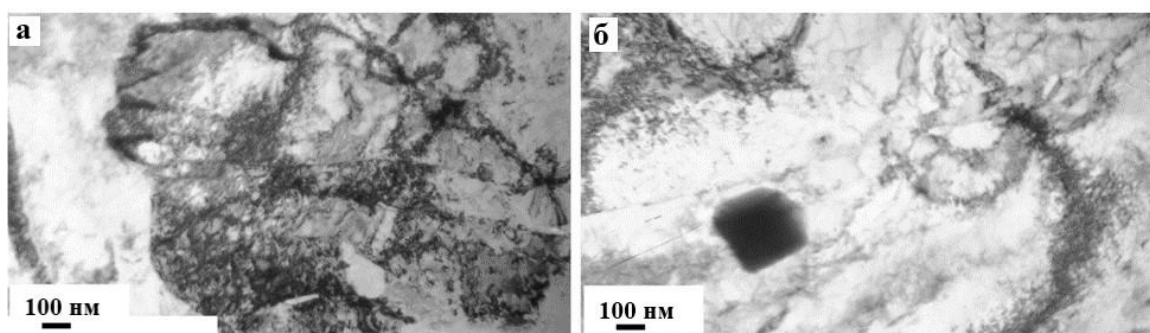


Рисунок 4.20 – Дислокационная субструктура металла наплавки

Наплавленный металл, как и в рассмотренном выше случае, характеризуется наличием внутренних полей напряжений, которые проявляются в виде

изгибных контуров экстинкции при исследовании тонких фольг методами просвечивающей электронной микроскопии [261].

Исследования показали, что источниками полей напряжений являются внутрифазные границы раздела (границы раздела пластин бейнита и зерен феррита) (рис. 4.21 а) и межфазные границы раздела (границы раздела различных фаз, типа включение / матрица) (рис. 4.21 б). Амплитуда внутренних полей напряжений, как отмечалось выше связана с поперечным размером изгибных контуров. При этом, чем меньше поперечный размер контура, тем выше амплитуда полей напряжений в данной области материала. Анализируя электронно-микроскопические изображения структуры наплавки, приведенные на рис. 4.21, можно отметить, что наиболее узкие контуры располагаются вблизи включения второй фазы (рис. 4.21 б). Изготовление фольги привело к образованию микротрещин вокруг такой частицы, что способствовало частичной релаксации напряжений в данном объеме материала.

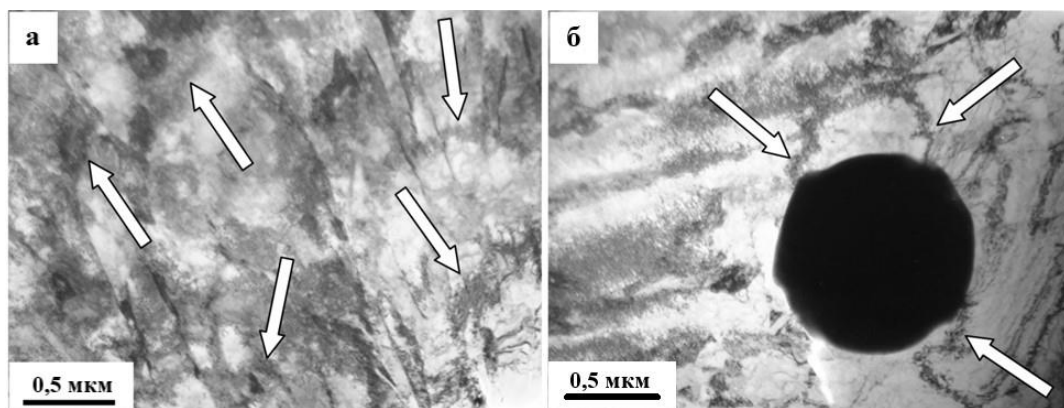


Рисунок 4.21 – Изгибные контуры экстинкции, присутствующие на электронно-микроскопических изображениях структуры наплавленного металла (контуры указаны стрелками)

Электронно-микроскопические исследования изгибных контуров экстинкции позволили оценить величину избыточной плотности дислокаций, ответственной за кривизну-кручение материала. Установлено, что избыточная плотность дислокаций, усредненная по всем исследованным областям, составляет $4,4 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, что ниже скалярной плотности дислокаций.

Таким образом, представленные в настоящем разделе результаты свидетельствуют о том, что наплавка №2, как и наплавка №1 являются многофазным материалом, сформированным зернами α - и γ -железа, частицами цементита и включениями на основе примесных элементов. Разрушение металла наплавки №2 протекает преимущественно по вязкому механизму. В изломе, однако, присутствуют и области квазихрупкого разрушения. Субструктура материала представлена дислокациями, расположенными хаотически или формирующими сетки.

4.1.3 Сравнительный анализ структурно-фазовых состояний и поверхности разрушения металла, наплавленного порошковыми проволоками системы Fe–C–Si–Mn–Cr–Ni–Mo с использованием аморфного углерода и углеродфторсодержащего материала

Исследования структуры травленных шлифов металла наплавленных слоев выявили присутствие большого количества включений второй фазы (рис. 4.22). Обработка полированной поверхности наплавленного металла импульсным электронным пучком приводит, в результате высокоскоростного нагрева тонкого поверхностного слоя, к формированию в области расположения включений второй фазы (карбиды, сульфиды, оксиды и т.д.) микрократеров [259].

Размеры частиц второй фазы, выявленные таким образом, изменяются в пределах от 0,25 мкм до 2,5 мкм для обеих наплавов.

Анализ изображений структуры поверхности наплавки, приведенный на рис. 4.22 а, б, свидетельствует о том, что количество включений второй фазы больше в наплавке №2. Действительно, методом случайно брошенных секущих [260] установлено, что количество частиц второй фазы на единицу длины секущей составляет в образце №2 – 8,2 мкм⁻¹; в образце №1 – 4,8 мкм⁻¹. Таким образом, линейная плотность частиц второй фазы в наплавке №2 по-

что в 2 раза выше, чем в наплавке №1. Эти результаты хорошо согласуются со сведениями об элементном составе исследуемых образцов (табл. 4.1).

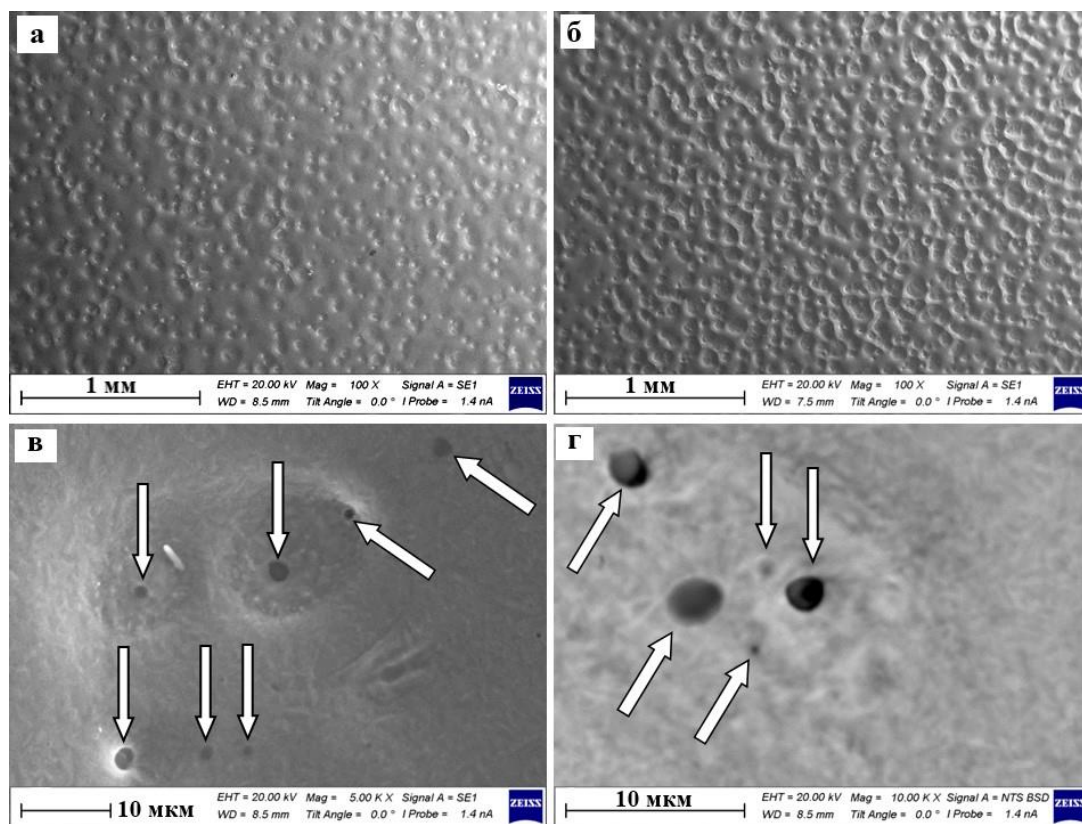


Рисунок 4.22 – Структура поверхности наплавки, облученной импульсным электронным пучком: а, в, г – изображения образца №1; б – изображение образца №2 (стрелками указаны частицы второй фазы) (СЭМ)

На рис. 4.23 приведены результаты, полученные при исследовании поверхности излома наплавленного металла. Основным типом структуры обоих наплавов являются фасетки вязкого излома. Весьма часто на дне фасеток располагаются частицы второй фазы округлой формы, что свидетельствует о том, что причиной разрушения материала является наличие частиц в данном объеме образца. Исследования показывают, что в изломах присутствуют фасетки двух размерных уровней. А именно, фасетки, средние размеры которых составляют 5,5 мкм (рис. 4.23 а, б) и фасетки, средние размеры которых составляют 1,3 мкм (рис. 4.23 в, г). Частицы второй фазы в ячейках малых размеров не наблюдаются.

Отмечено, что области с фасетками второго (малого) размерного уровня располагаются на изломе в виде областей небольших (20 – 30 мкм) размеров, либо в виде протяженных прослоек, оконтуривающих области с фасетками первого размерного уровня (рис. 4.23, г). Следует отметить, что суммарная площадь излома, занимаемая фасетками первого размерного уровня в наплавке №1 в 5 – 7 раз больше, по сравнению с изломом наплавки №2.

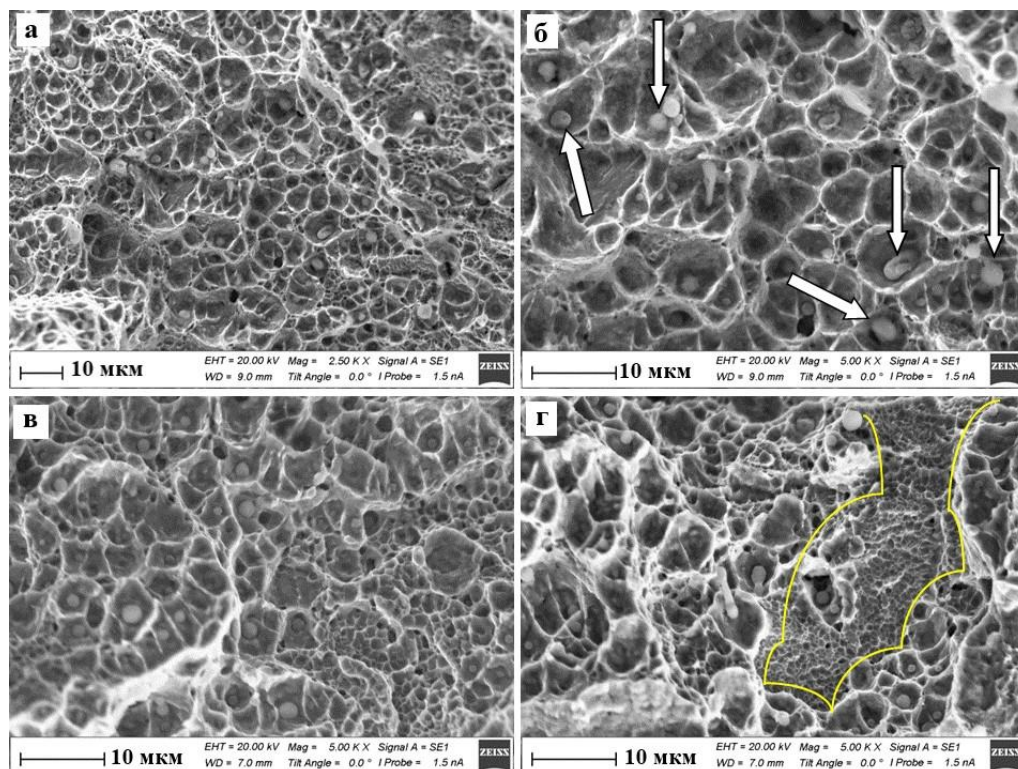


Рисунок 4.23 – Фасетки вязкого излома наплавки №2 (а) и №1 (б-г) (стрелками на (б) указаны частицы второй фазы; на (г) выделена область излома с фасетками вязкого излома второго (малого) размерного уровня)

Особенностью структуры поверхности излома исследуемых наплавов является наличие областей хрупкого излома (рис. 4.24 и рис. 4.25). В наплавке №1 данные области размерами 20 – 40 мкм имеют гладкую поверхность (рис. 4.24 а, б) и являются участками зарождения трещин (рис. 4.24 г, трещины указаны стрелками).

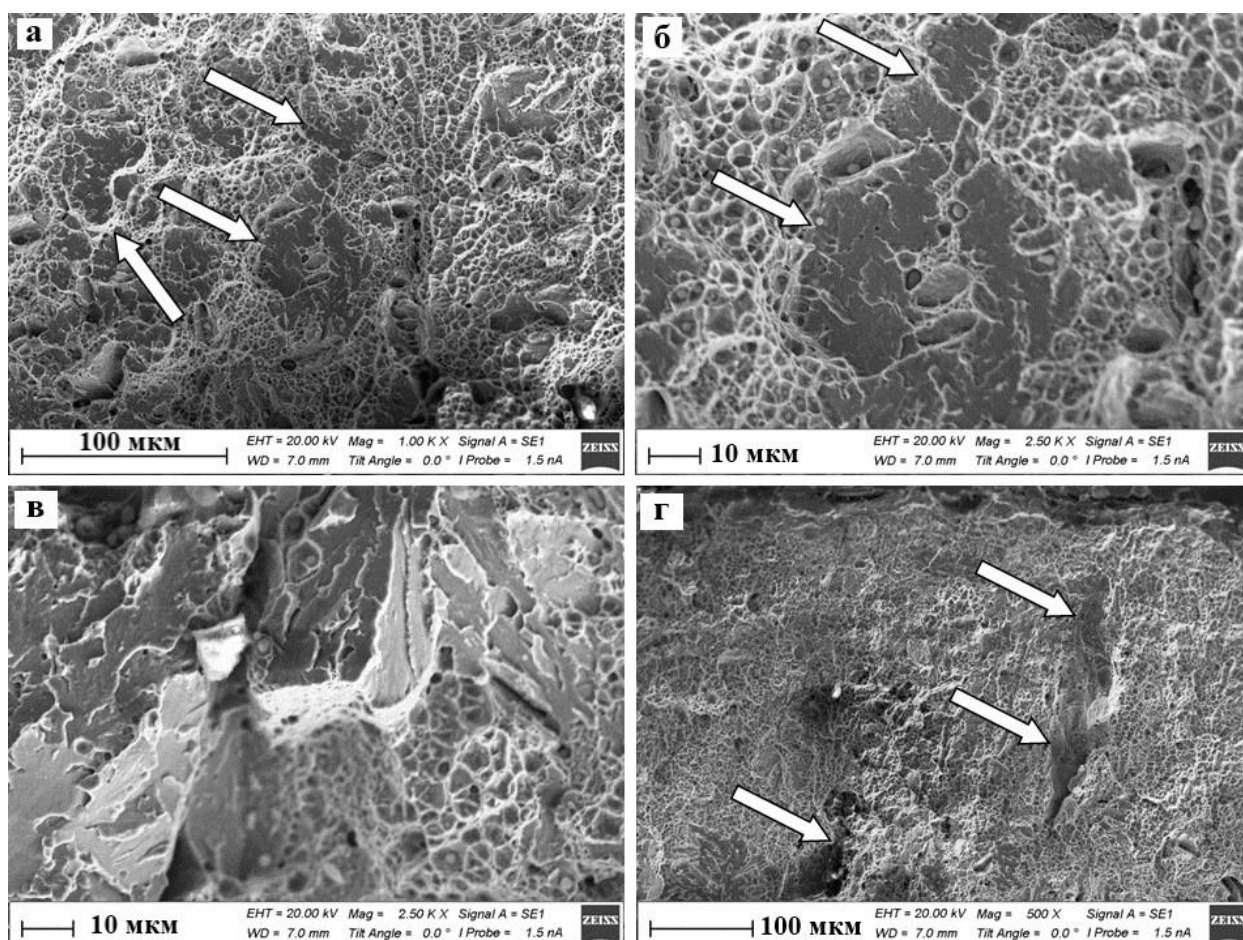


Рисунок 4.24 – Структура хрупкого излома наплавки №1: на (а, б) стрелками указаны области хрупкого излома, на (г) – микротрещины

Области хрупкого излома наплавки №2 существенным образом отличаются от областей хрупкого излома наплавки №1. Сопоставляя результаты, приведенные на рис. 4.24 и рис. 4.25, можно отметить, что области хрупкого излома наплавки №2 более дисперсны; присутствие в них большого количества границ, ориентированных различным образом, свидетельствует о сложном характере перемещения микротрещины в данном материале, а именно, о множественном ветвлении микротрещины при перемещении ее в наплавке №2.

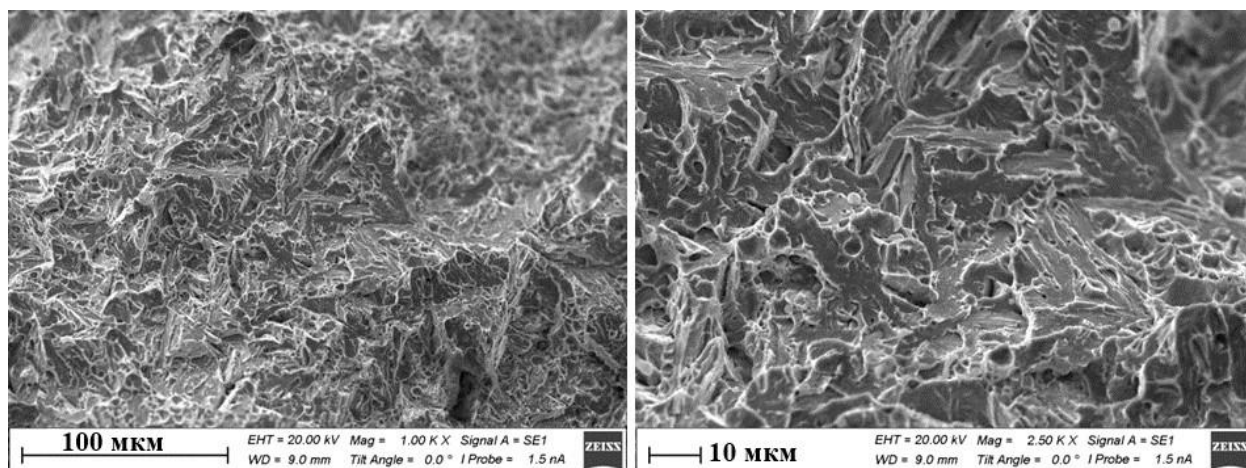


Рисунок 4.25 – Структура хрупкого излома наплавки №2

Таким образом, анализ структуры поверхности разрушения исследуемых наплавов позволяет говорить о том, что наплавка №1 является более хрупкой и будет иметь более низкие значения ударной вязкости, т.е. обладать более низким сопротивлением хрупкому разрушению.

В результате выполненных методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии исследований установлено, что структура обоих образцов наплавки, представлена зернами верхнего бейнита (рис. 4.26 а) и нижнего бейнита (рис. 4.26 б). При этом бейнитная структура наплавки №1 (рис. 4.27 а) более грубая, чем наплавки №2 (рис. 4.26).

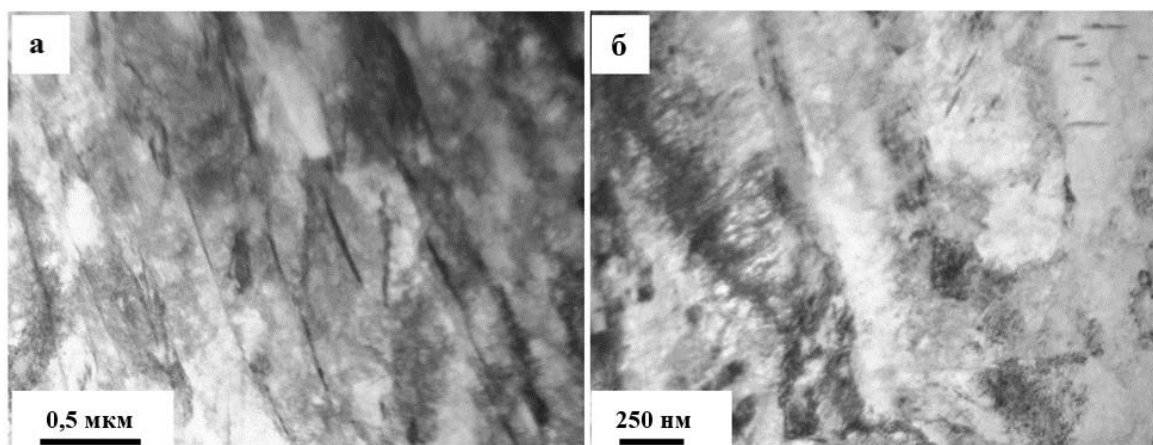


Рисунок 4.26 – Электронно-микроскопическое изображение структуры наплавки №2

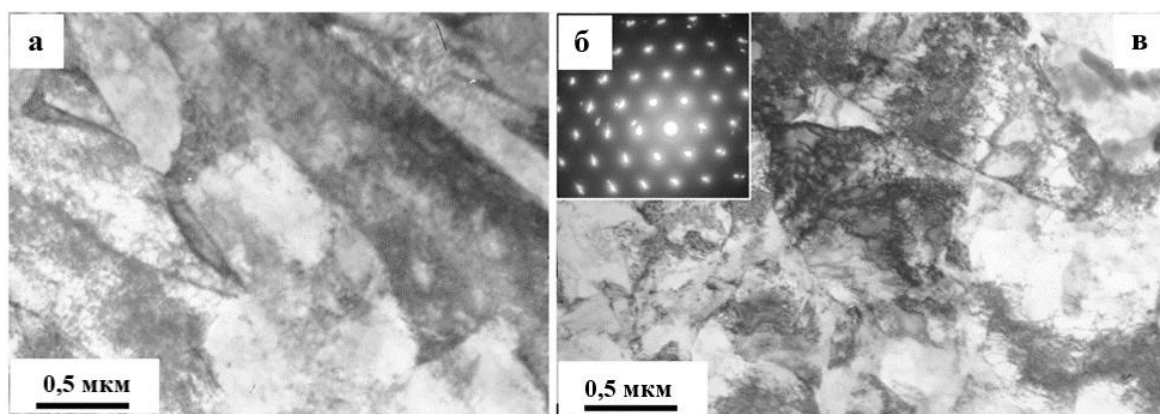


Рисунок 4.27 – Электронно-микроскопическое изображение структуры наплавки №1

Дополнительно к бейнитной структуре в наплавках присутствуют зерна феррита, в объеме которых наблюдается субзеренная структура (рис. 4.27 б, в).

Микродифракционный анализ структуры наплавки выявил присутствие на электронограммах, наряду с рефлексами феррита и цементита (фаз, характерных для данного типа структуры), рефлексы остаточного аустенита. Аустенит обнаруживается в виде тонких прослоек, расположенных вдоль пластин бейнита (рис. 4.28 б), а также в виде образований глобулярной формы.

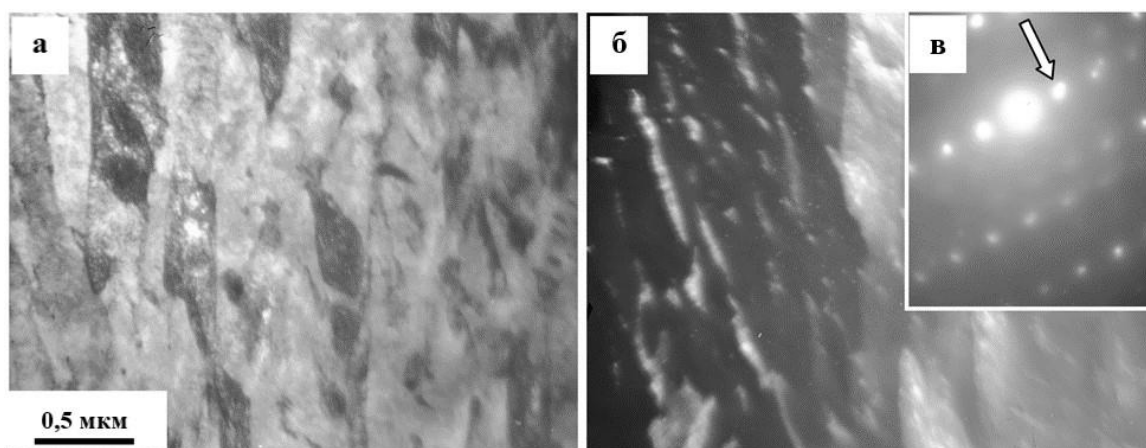


Рисунок 4.28 – Электронно-микроскопическое изображение структуры наплавки №2: а – светлое поле, б – темное поле, полученное в близко расположенных рефлексах $[110]\alpha\text{-Fe} + [111]\gamma\text{-Fe} + [012]\text{Fe}_3\text{C}$; в – микроэлектронограмма (стрелкой указаны рефлексы, в которых получено темное поле)

В объеме пластин бейнита и зерен феррита присутствует дислокационная субструктура в виде хаотически распределенных дислокаций и дислокационных сеток (рис. 4.29).

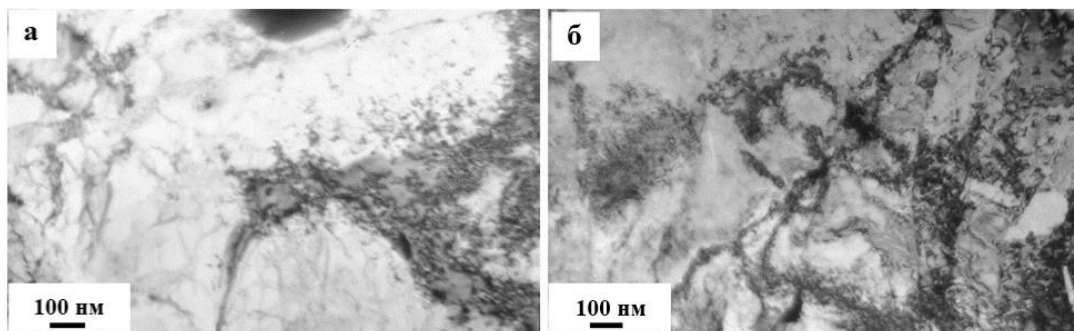


Рисунок 4.29 – Дислокационная субструктура металла наплавки

Анализ структуры наплавленного металла методами тонких фольг позволил провести исследования внутренних полей напряжений, которые проявляются в виде изгибных контуров экстинкции [261]. Как уже отмечалось выше источниками полей напряжений являются внутрифазные границы раздела (границы раздела пластин бейнита и зерен феррита) и межфазные границы раздела (границы раздела различных фаз, типа включение/матрица).

Анализируя электронно-микроскопические изображения структуры наплавки, приведенные на рис. 4.30, можно отметить, что наиболее узкие контуры располагаются вблизи включения второй фазы (рис. 4.30 а). Изготовление фольги привело к образованию микротрещин вокруг такой частицы, что способствовало частичной релаксации напряжений в данном объеме материала (рис. 4.30 а, микротрещина указана черной стрелкой).

Электронно-микроскопические исследования металла наплавки позволили привести количественный анализ характеристик структуры стали, результаты которого представлены в таблице 4.2. Определяли скалярную (ρ) и избыточную (ρ_{\pm}) плотность дислокаций, объемную долю остаточного аустенита (γ -фаза) и цементита (Fe_3C); по известным соотношениям проводили оценку упрочнения металла вследствие присутствия дислокационной субструктуры и внутренних полей напряжений.

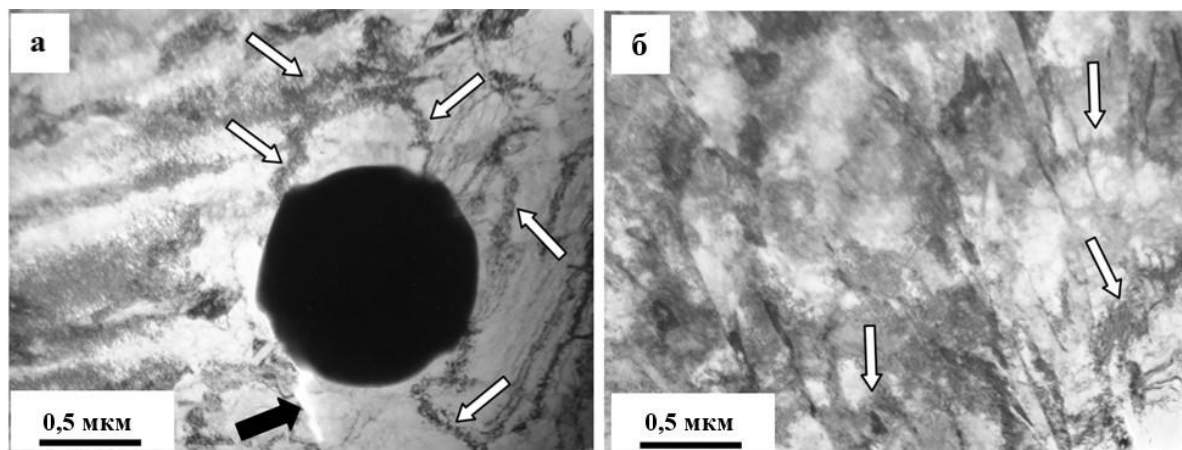


Рисунок 4.30 – Изгибные контуры экстинкции, присутствующие на электронно-микроскопических изображениях структуры наплавленного металла (контуры указаны стрелками, черной стрелкой указана микротрещина)

Таблица 4.2 – Результаты количественного анализа параметров структуры наплавленного металла

Параметр	Наплавка №2	Наплавка №1
Объемная доля γ -фазы, %	5,4	4,6
Объемная доля Fe_3C , %	1,4	1,15
ρ , см^{-2}	$5,31 \cdot 10^{10}$	$3,97 \cdot 10^{10}$
ρ_{\pm} , см^{-2}	$4,36 \cdot 10^{10}$	$3,97 \cdot 10^{10}$
σ_L , МПа	460	400
σ_{∂} , МПа	$415_{\text{пл}} + 0_{\text{упр}}$	$400_{\text{пл}} + 215_{\text{упр}}$

Анализируя результаты, приведенные в таблице 4.2, можно отметить, что в структуре наплавки №2 объемная доля γ -фазы и цементита несколько выше, чем в наплавке №1, что обусловлено, по всей видимости более высоким уровнем легирования наплавки №2. Также в структуре металла наплавки №2 выше скалярная и избыточная плотность дислокаций. Это обусловлено, в первую очередь, более высоким относительным содержанием в структуре наплавки №2 пластин бейнита (в образце №2 относительное содержание

бейнитной структуры 0,75, в образце №1 – 0,6). Более высокая скалярная плотность дислокаций привела к более высокому значению вклада в упрочнение (σ_L) наплавки №2. С другой стороны, величина вклада в упрочнение от внутренних полей напряжений (σ_0) наплавки №1 выше, чем наплавки №2. Последнее обусловлено, как показали выполненные исследования, наличием в структуре наплавки №1 наряду с пластической составляющей полей напряжений и упругой составляющей полей напряжений (табл. 4.2). Отметим, что в структуре наплавки №2 упругая составляющая полей напряжений не выявлена. Очевидно, это указывает на более значительное количество концентраторов напряжений в структуре металла наплавки №1, которые могут приводить к охрупчиванию материала данного образца.

Таким образом, выполненные методами сканирующей и просвечивающей дифракционной электронной микроскопии исследования структуры и фазового состава, поверхности разрушения наплавленного слоя сложнолегированной стали показали, что линейная плотность частиц второй фазы в наплавке №2 почти в 2 раза выше, чем в наплавке №1, что обусловлено более высоким уровнем легирования металла наплавки №2. Анализ структуры поверхности разрушения исследуемых наплавки позволяет сделать вывод о том, что наплавка №1 является более хрупкой по сравнению с наплавкой №2 и будет иметь более низкие значения ударной вязкости, т.е. обладать более низким сопротивлением хрупкому разрушению.

Показано, что структура наплавки №1 характеризуется более высоким уровнем внутренних полей напряжений и, большим количеством концентраторов напряжений, которые могут приводить к охрупчиванию материала данной наплавки.

4.2 Исследование влияния элементного состава флюса на структуру, фазовый состав, дислокационную субструктуру и поверхность разрушения наплавленного слоя

Как было отмечено выше задача создания наплавочных покрытий с высокими эксплуатационными свойствами, как правило, решается путем использования порошковой проволоки, содержащей карбиды, бориды и другие высокотвердые и высокомодульные фазы [265 – 267]. Такие покрытия эффективно эксплуатируются в условиях высокого абразивного изнашивания, ударных нагрузок и применяются в различных областях промышленности [253, 254]. Однако не менее эффективным направлением повышения комплекса физико-механических свойств является применение углеродсодержащих добавок во флюсы [198, 216, 149, 220, 221, 251, 252]. Обоснованный выбор материала флюсов и добавок к ним при создании покрытий с гарантированным получением требуемого уровня эксплуатационных свойств должен основываться на результатах исследований методами современного физического материаловедения структуры, фазового состава дислокационной субструктуры и особенностей разрушения наплавленного покрытия.

В связи с этим проведены исследования металла образцов, выполненных методом электродуговой наплавки с применением проволоки Св-08ГА под слоем флюса из шлака силикомарганца с низким содержанием оксида марганца без добавки (далее по тексту наплавка № 1) и с добавкой углерод-фторсодержащего материала (ФД-УФС) в количестве 6 % (далее по тексту наплавка № 2) (табл. 4.3). Методика исследований аналогична описанной в предыдущем разделе. Объекты исследования для сканирующей электронной микроскопии готовили двумя методами.

Первый метод приготовления объекта исследования заключался в облущении полированной поверхности металла наплавки импульсным электронным пучком на установке «СОЛО» [259]. Параметры пучка электронов: энергия ускоренных электронов 17 кэВ, плотность энергии пучка электронов 10 Дж/см², длительность импульсов 50 мкс, количество импульсов 3, частота

следования импульсов $0,3 \text{ с}^{-1}$; давление остаточного газа (аргон) в рабочей камере установки $0,02 \text{ Па}$.

Вторым объектом исследования методами сканирующей электронной микроскопии являлись изломы наплавленного металла. Образцы для просвечивающей электронной дифракционной микроскопии изготавливали методами электролитического утонения пластинок, вырезанных параллельно поверхности подложки из верхней части наплавленного металла.

Таблица 4.3 – Химический состав исследуемых флюсов, масс. %

№	Соединение, элемент	Флюсы	
		№1 (из шлака силикомарганца)	№2 (ФД-УФС)
1	FeO	0,70	–
2	Fe ₂ O ₃	–	1,67
3	MnO	6,69	0,03
4	CaO	27,99	–
5	SiO	35,96	–
6	SiO ₂	–	25,49
7	Al ₂ O ₃	14,96	–
8	MgO	8,02	0,13
9	S	0,64	0,15
10	P	0,021	0,05
11	ZnO	0,013	–
12	C	0,020	13,97
13	F	0,14	15,06
14	Ca	–	0,74
15	Al	–	12,28
16	Na	–	17,5
17	K	–	12,48
18	TiO ₂	0,22	–
19	Cr ₂ O ₃	0,052	–

4.2.1 Наплавка, выполненная под флюсом из шлака силикомарганца без использования углеродфторсодержащей добавки

Анализ структур металла наплавленных слоев, приведенных на рис. 4.31, свидетельствует о том, что он имеет слоистое строение (рис. 4.31 а). Слои и межслоевые пространства различаются по контрасту и структуре. Слои фрагментированы сеткой микротрещин (рис. 4.31 б). Можно предполо-

жить, что трещинообразование протекает по межзеренным границам. В объеме зерен выявляются наноразмерные выделения второй фазы (рис. 4.31 в).

Межслоевые пространства характеризуются более дисперсной структурой и отсутствием микротрещин (рис. 4.31 г). Известно, что облучение металлов и сплавов импульсным электронным пучком может приводить к формированию в поверхностном слое растягивающих напряжений, релаксация которых способна формировать микротрещины [259]. Следовательно, можно предположить, что металл слоев и межслоевых пространств различается по способности к релаксации упругих напряжений, возникающих в материале в результате скоростного термического воздействия, имеющего место при облучении импульсным электронным пучком. Последнее может быть обусловлено различием в их элементном составе.

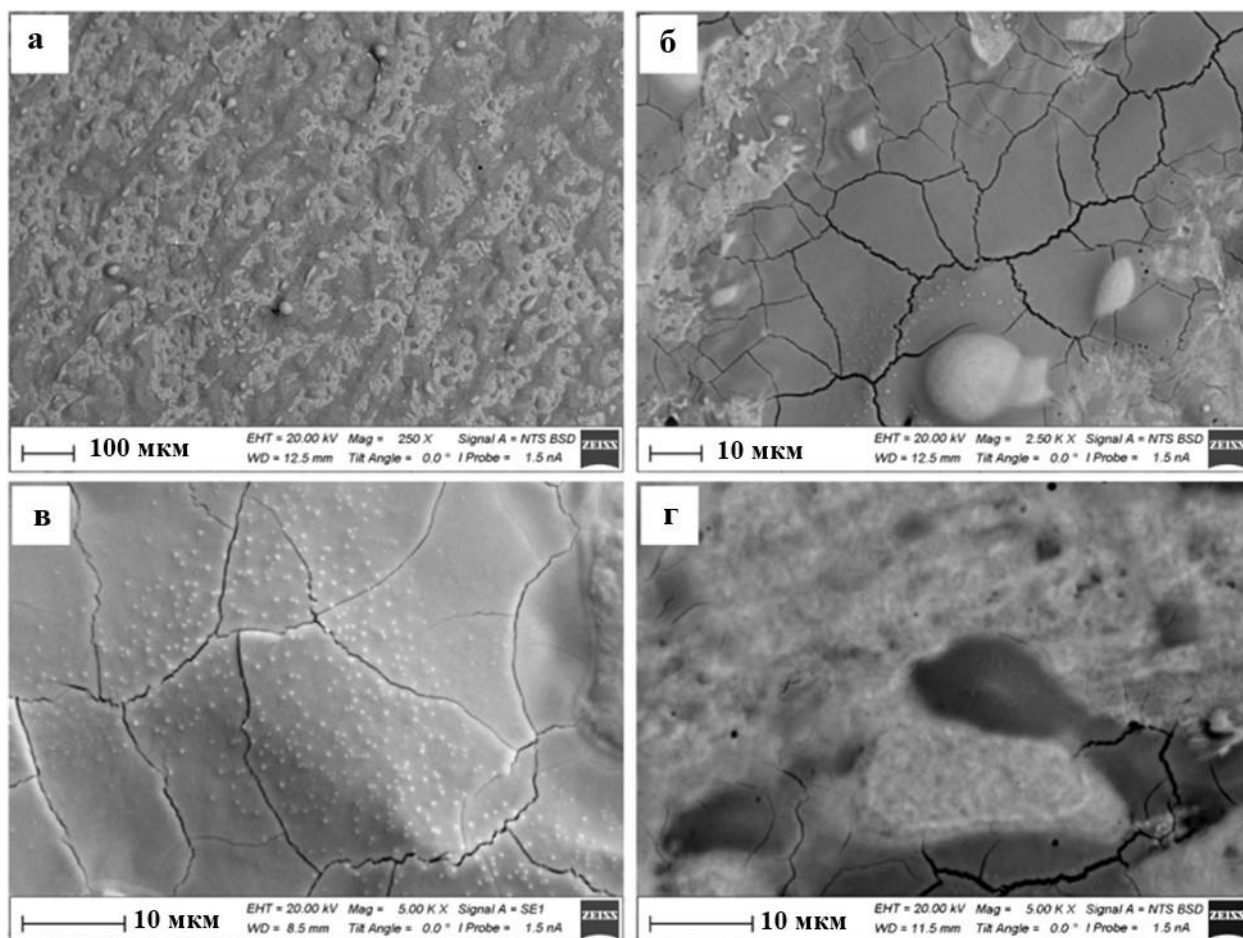


Рисунок 4.31 – Структура металла наплавленного слоя, подвергнутого полировке и последующему облучению импульсным электронным пучком

Анализ элементного состава металла наплавки осуществляли методами микрорентгеноспектрального анализа (рис. 4.32). В табл. 4.4 приведены результаты количественного микрорентгеноспектрального анализа элементного состава слоев (область 1) и межслоевых областей (область 2). Анализируя результаты, представленные в табл. 4.4, можно отметить существенное различие в элементном составе. А именно, слои (табл. 4.4, область 1) существенно обогащены кислородом и не содержат никеля. Никель выявляется исключительно в межслоевых областях (табл. 4.4, область 2).

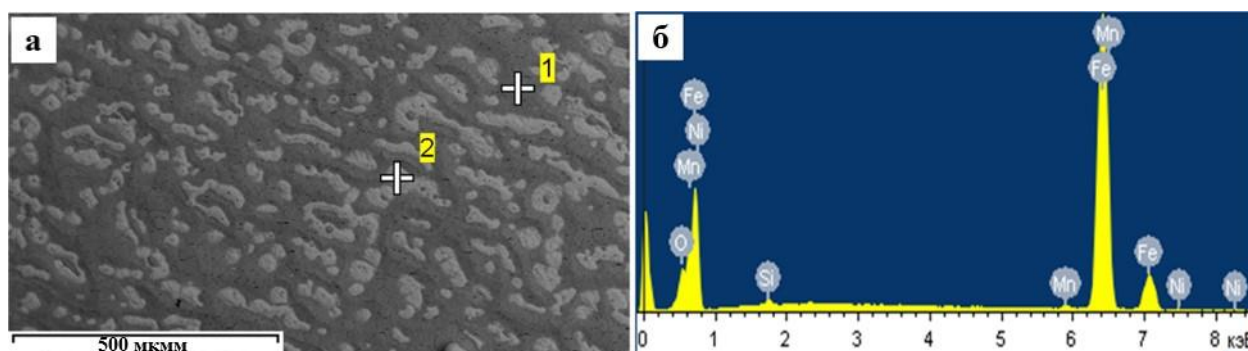


Рисунок 4.32 – Электронно-микроскопическое изображение поверхности наплавки, облученной импульсным электронным пучком (а), энергетические спектры, полученные с области дендрита (б), указанной значком «+» и обозначенной цифрой 2

Таблица 4.4 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа областей металла наплавки, указанных на рис. 4.32 а

Элемент	Область 1		Область 2	
	масс. %	ат. %	масс. %	ат. %
O (K)	21,71	48,98	5,77	17,52
Si (K)	0,65	0,84	0,54	0,94
Mn (K)	1,00	0,66	0,81	0,72
Fe (K)	76,63	49,53	92,09	80,17
Ni (K)	0,0	0,0	0,79	0,65

Методами сканирующей электронной микроскопии проведены исследования поверхности излома металла наплавки. Характерные изображения структуры излома приведены на рис. 4.33. Анализируя приведенные на данном рисунке микрофотографии, можно отметить, что преимущественным механизмом разрушения металла наплавки является вязкое разрушение (рис. 4.33 а, б). В этом случае формируется характерная для вязкого излома ямочная структура [268]. Существенно реже обнаруживаются области квазихрупкого разрушения материала наплавки (рис. 4.33 б – г). Данный вид разрушения характеризуется ручьистым изломом (рис. 4.33 г). Еще одним элементом структуры излома наплавленного металла являются микро- и макропоры, а также несплошности (рис. 4.33 а – в, дефекты указаны стрелками).

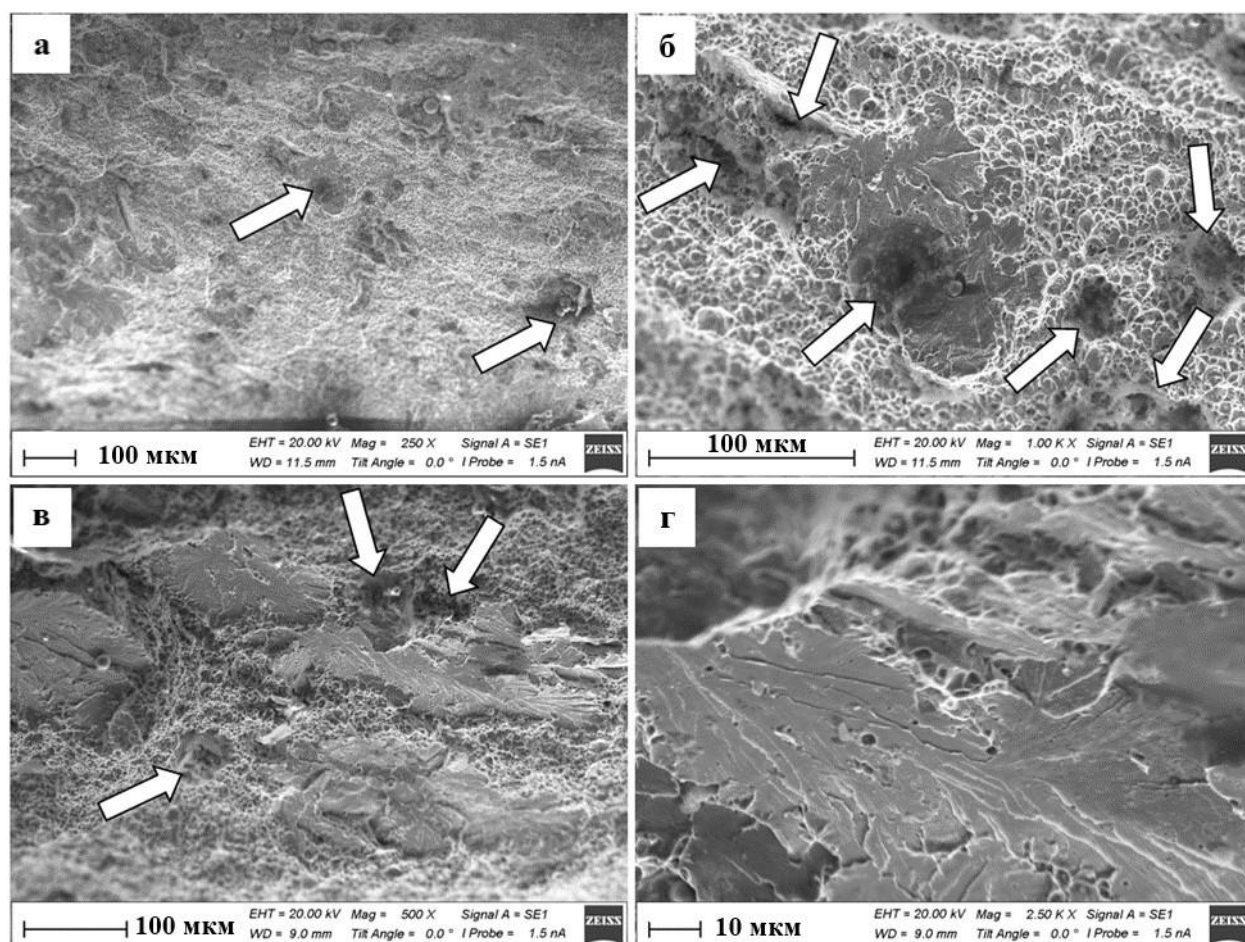


Рисунок 4.33 – Электронно-микроскопическое изображение поверхности излома металла наплавки (стрелками указаны микро- и макропоры, несплошности металла)

Фазовый состав и дефектную субструктуру наплавленного металла изучали методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии [269]. Фазы, формирующие металл наплавки, выявляли путем индицирования микроэлектроннограмм и применяя методы темнопольного изображения [269, 270]. Установлено, что основной фазой металла наплавки является α -фаза (твердый раствор на основе ОЦК кристаллической решетки железа). α -фаза является поликристаллическим агрегатом, т.е. имеет зеренное строение. По типу дефектной субструктуры зерна α -фазы могут быть разделены на два типа. Во-первых, зерна, в объеме которых присутствует субзеренная (фрагментированная субструктура), характерное изображение которой приведено на рис. 4.34. Размеры фрагментов изменяются в пределах от 150 нм до 410 нм. Средний размер фрагментов 280 нм. Анализ микроэлектроннограмм показывает, что в большинстве случаев фрагменты разделены малоугловыми границами, разориентация которых изменяется в пределах 1 – 3 градуса.

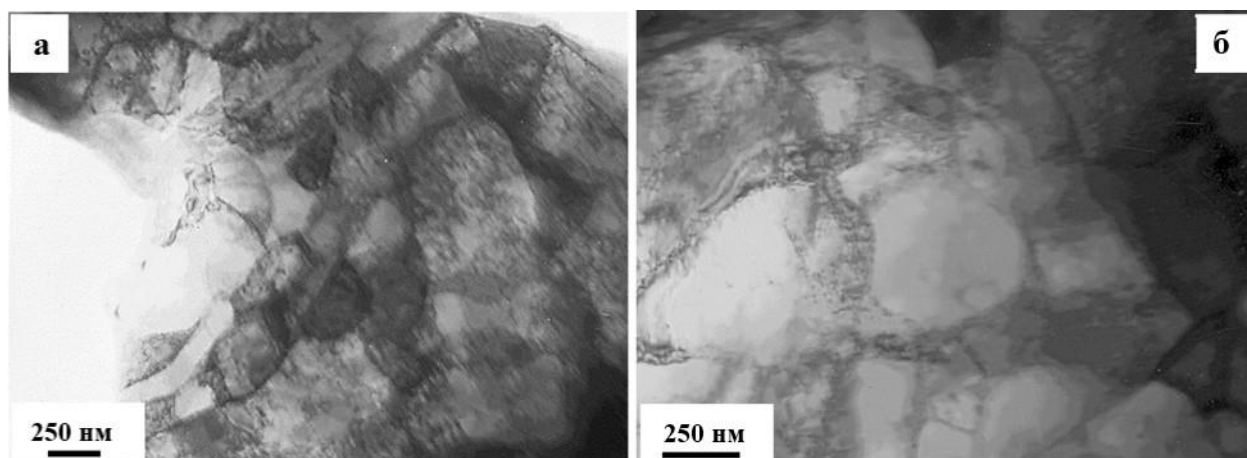


Рисунок 4.34 – Электронно-микроскопическое изображение субзеренной структуры металла наплавки

В объеме фрагментов присутствует дислокационная субструктура (рис. 4.35 а). Дислокации распределены хаотически, либо формируют сетчатую субструктуру. Структура исследуемого материала характеризуется упругими напряжениями [261]. При электронно-микроскопических методах исследования тонких фольг в этом случае на изображениях структуры присутствуют изгибные контуры экстинкции (рис. 4.35, контуры указаны стрелками). Ис-

точниками полей напряжений являются границы раздела зерен и субзерен (фрагментов), а также включения вторых фаз.

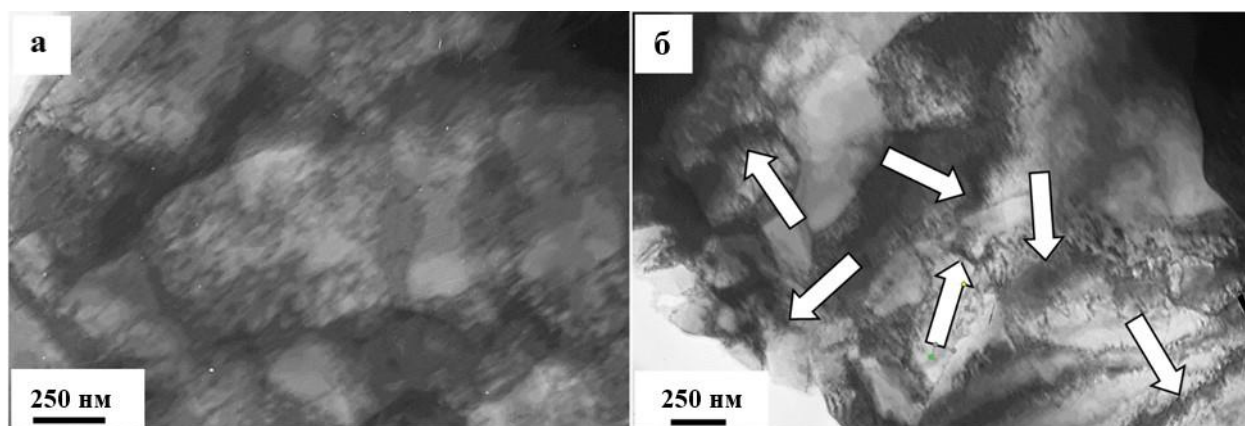


Рисунок 4.35 – Электронно-микроскопическое изображение структуры металла наплавки (стрелками на (б) указаны изгибные контуры экстинкции)

Наряду с зернами феррита, в металле наплавки выявлены зерна перлита, характерное изображение которого приведено на рис. 4.36. Перлит имеет пластинчатую структуру и располагается, преимущественно, в стыках границ зерен феррита.

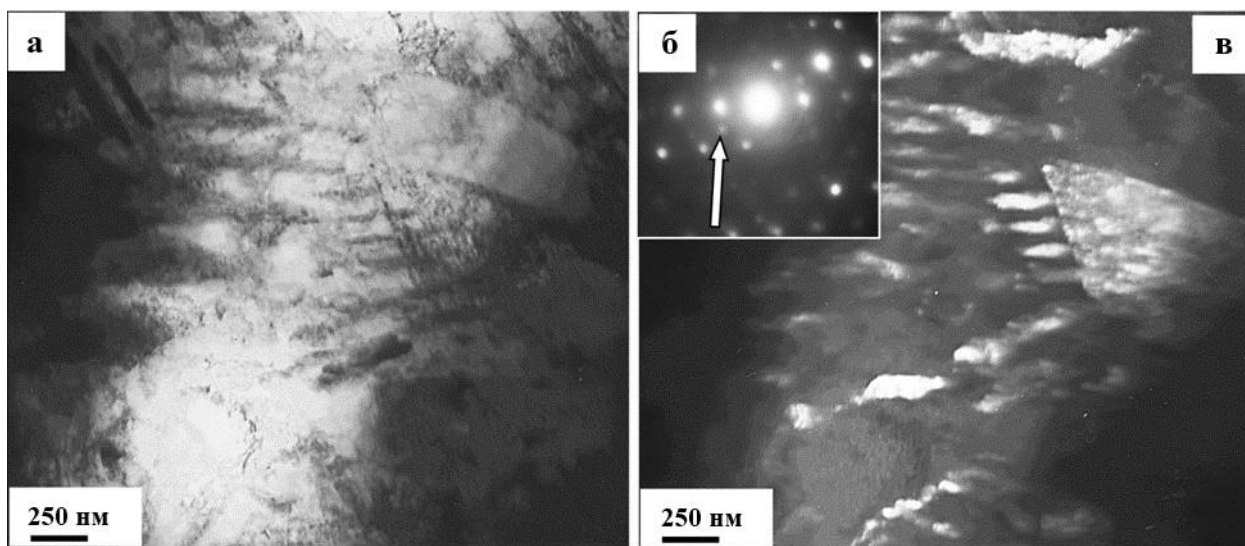


Рисунок 4.36 – Электронно-микроскопическое изображение перлитной структуры металла наплавки: а – светлое поле; б – микроэлектронограмма; в – темное поле, полученное в рефлекса $[112]\text{Fe}_3\text{C}$ (на (б) стрелкой указан рефлекс, в котором получено темное поле)

Используя общепризнанные методики анализа структуры металлов и сплавов при электронно-микроскопических исследования [260], были определены относительное содержание зерен перлита и зерен феррита, величина скалярной и избыточной плотности дислокаций. Результаты измерений приведены в табл. 4.5. Видно, что основной объем металла наплавки составляют зерна феррита, в объеме которых присутствует фрагментированная (субзеренная) структура. Величина скалярной и избыточной плотности дислокаций минимальна в зернах феррита, с фрагментированной субструктурой. Очевидно, что более низкое значение скалярной плотности дислокаций в зернах с фрагментированной субструктурой обусловлено перестройкой дислокационной субструктуры и уходом части дислокаций в малоугловые границы фрагментов.

Как отмечалось выше (рис. 4.35, б), металл наплавки характеризуется наличием упругих полей напряжений. Используя методику, предложенную в работах [262 – 264], произведена оценка величины изгиба-кручения локальных участков фольги χ . Представленные в табл. 4.5 результаты показывают, что максимальных значений кривизна-кручение фольги достигает в зернах, не имеющих фрагментированной субструктуры, т.е. данные зерна являются в наплавленном металле наиболее упруго напряженными.

Зная величину скалярной и избыточной плотности дислокаций, можно оценить по известным соотношениям [262] вклад дислокационной субструктуры в упрочнение металла наплавки. Выполненные в настоящей работе оценки вкладов (σ_d , σ_δ) приведены в табл. 4.5. Анализируя результаты, приведенные в табл. 4.5, можно отметить, что вклад в упрочнение металла наплавки дислокациями «леса» в 1,3 раза выше вклада от внутренних напряжений. Наиболее высокий уровень упрочнения, обусловленный дефектной субструктурой материала, наблюдается в зернах перлита.

Таблица 4.5 – Характеристики дефектной субструктуры металла наплавки

Параметры структуры	Перлит	Нефрагментированный феррит	Фрагментированный феррит	В среднем по материалу
Объемная доля	15%	10 %	75 %	100 %
$\rho \times 10^{-10}, \text{см}^{-2}$	3.23	2.35	1.75	2.03
$\rho_{\pm} \times 10^{-10}, \text{см}^{-2}$	1.94	2.02	1.74	1.80
$\chi, \text{см}^{-1}$	485	505	435	450
$\sigma_{\text{Л}}, \text{МПа}$	360	305	265	285
$\sigma_{\text{в}}, \text{МПа}$	280	285	265	270

Примечание: $\sigma_{\text{Л}}$ – вклад в упрочнение материала, обусловленный дислокациями «леса», $\sigma_{\text{в}}$ – вклад в упрочнение материала, обусловленный внутренними напряжениями, вызванными наличием в материале избыточной плотности дислокаций

4.2.2 Наплавка, выполненная под флюсом из шлака силикомарганца с использованием углеродфторсодержащей добавки

Наплавленный металл имеет неоднородное строение (рис. 4.37 а). Выявляются две структурные составляющие, различающиеся по контрасту и внутреннему строению. Области металла серого цвета характеризуются наличием сетки микротрещин (рис. 4.37 б, в). Можно предположить, что трещинообразование протекает по межзеренным границам. В объеме зерен выявляются наноразмерные выделения второй фазы (рис. 4.37 в). Области металла шва, имеющие светлый контраст, характеризуются более дисперсной структурой и отсутствием микротрещин (рис. 4.37 г). Известно, что облучение металлов и сплавов импульсным электронным пучком может приводить к формированию в поверхностном слое растягивающие напряжения, релаксация которых способна формировать микротрещины [259].

По-видимому, металл выявленных областей различается по способности к релаксации упругих напряжений, возникающих в материале в результате скоростного термического воздействия, имеющего место при облучении

импульсным электронным пучком. Последнее может быть обусловлено различием в элементном составе металла выявленных областей.

Анализ элементного состава металла наплавки осуществляли методами микрорентгеноспектрального анализа (рис. 4.38). В табл. 4.6 приведены результаты количественного микрорентгеноспектрального анализа элементного состава выявленных областей наплавки. Анализируя результаты, представленные в табл. 4.6, можно отметить существенное различие в элементном составе выявленных областей металла наплавки. А именно, области с микротрещинами (области темного контраста) (табл. 4.6, область 1) существенно обогащены кислородом и не содержат никеля. Никель выявляется исключительно в областях светлого контраста (табл. 4.6, область 2).

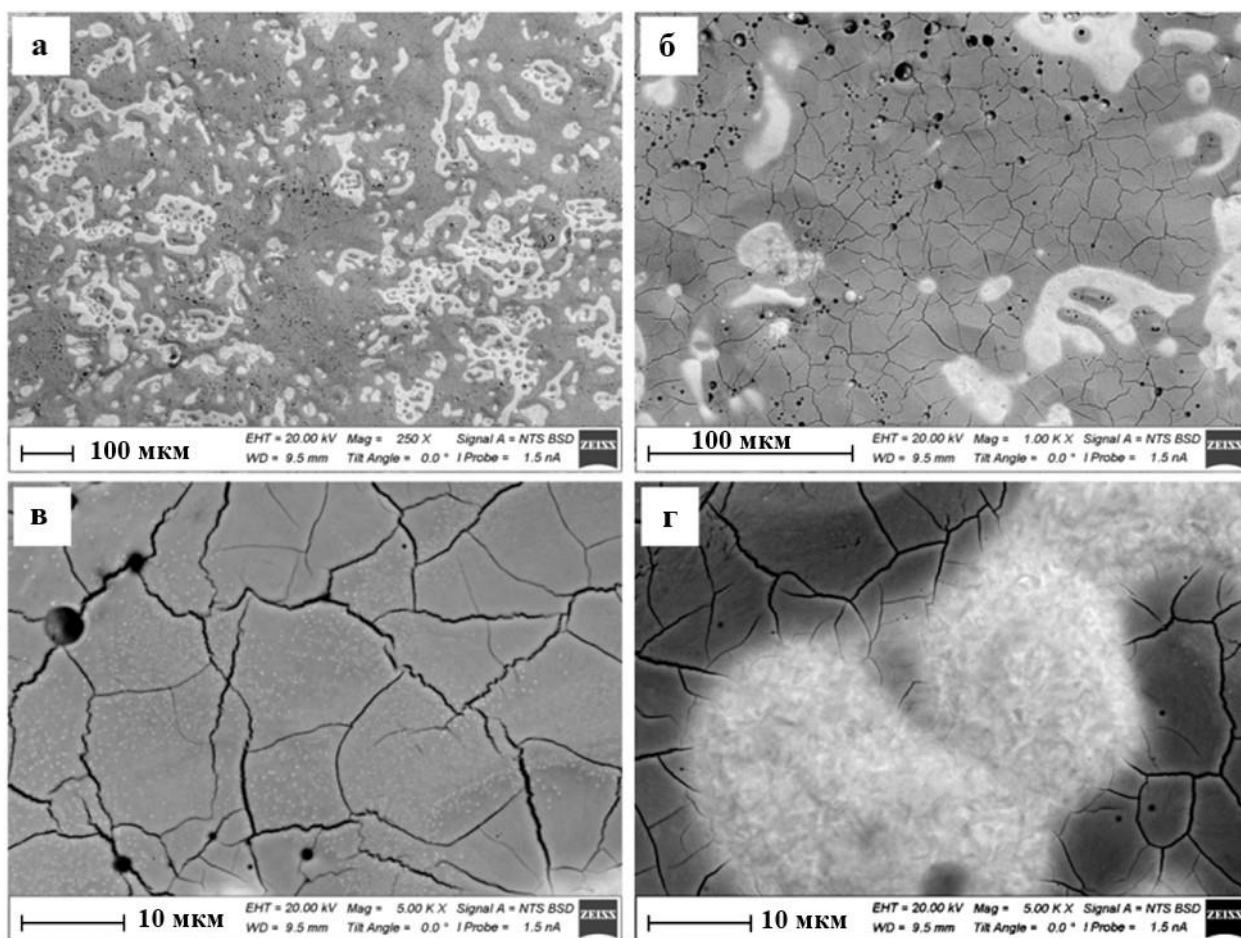


Рисунок 4.37 – Структура металла наплавленного слоя, подвергнутого полировке и последующему облучению импульсным электронным пучком

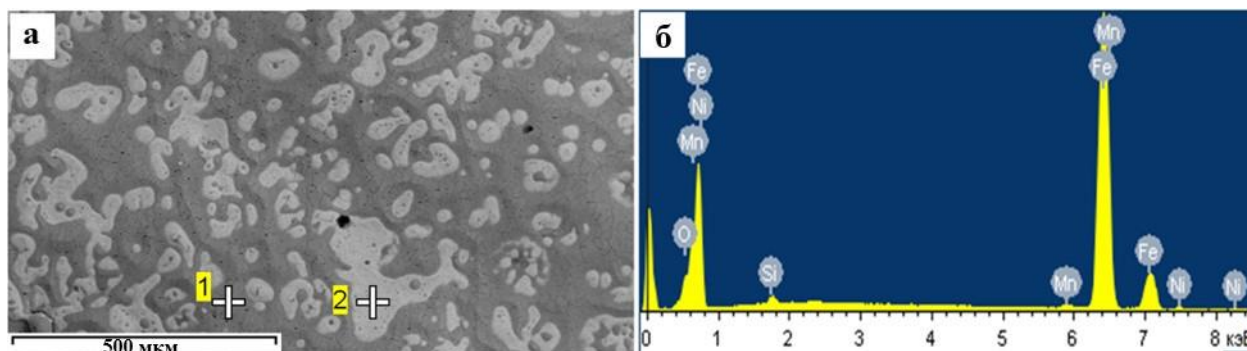


Рисунок 4.38 – Электронно-микроскопическое изображение поверхности наплавки, облученной импульсным электронным пучком (а), энергетические спектры (б), полученные с области, указанной значком «+» и обозначенной цифрой 2

Таблица 4.6 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа областей металла наплавки, указанных на рис. 4.38 а

Элемент	Область 1		Область 2	
	масс. %	ат. %	масс. %	ат. %
(O+C)	23,33	51,23	4,39	13,73
Si K	0,76	0,95	0,79	1,41
Mn K	1,08	0,69	0,95	0,87
Fe K	74,83	47,13	92,97	83,23
Ni K	0,0	0,0	0,90	0,77

Характерные изображения структуры излома, полученные методами сканирующей электронной микроскопии приведены на рис. 4.39. Можно отметить, что преимущественным механизмом разрушения металла наплавки является вязкое разрушение (рис. 4.39 а, б). В этом случае формируется характерная для вязкого излома ямочная структура [268]. Существенно реже обнаруживаются области квазихрупкого разрушения материала наплавки (рис. 4.39 б – г). Данный вид разрушения характеризуется ручьистым изломом (рис. 4.39 г). Еще одним элементом структуры излома наплавленного

металла являются микро- и макропоры, а также несплошности (рис. 4.39 а – в, дефекты указаны стрелками).

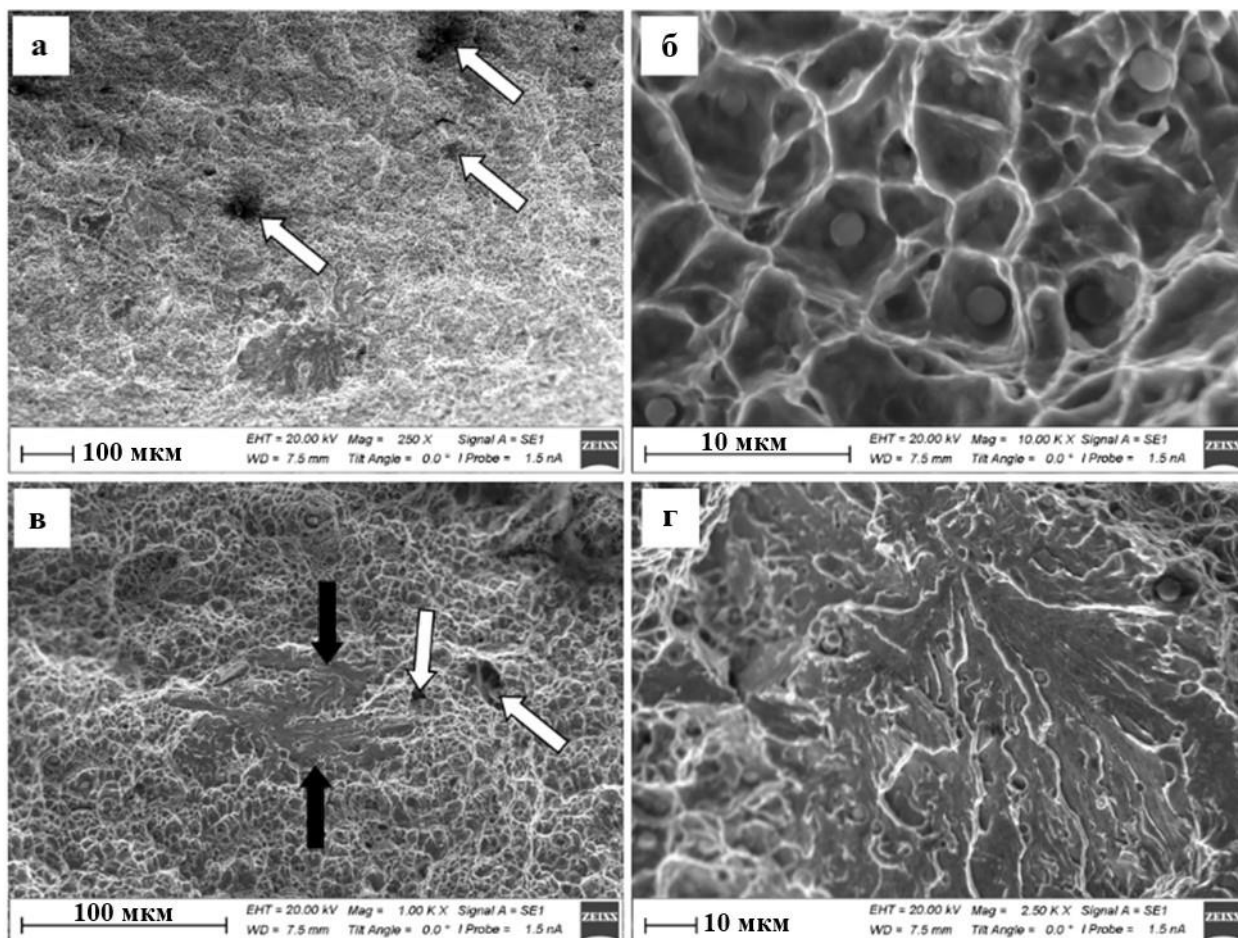


Рисунок 4.39 – Электронно-микроскопическое изображение поверхности излома металла наплавки (светлыми стрелками указаны микро- и макропоры, несплошности металла, стрелками черного цвета – участки квазихрупкого излома)

Исследования, выполненные методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии [269] показали, что основной фазой металла наплавки является α -фаза (твердый раствор на основе ОЦК кристаллической решетки железа). α -фаза является поликристаллическим агрегатом, т.е. имеет зеренное строение. По типу дефектной субструктуры зерна α -фазы могут быть разделены на три типа. Во-первых, зерна, в объеме которых присут-

ствуется субзеренная (фрагментированная субструктура), характерное изображение которой приведено на рис. 4.40 а. Средний размер фрагментов 300 нм.

Анализ микроэлектронограмм показывает, что в большинстве случаев фрагменты разделены малоугловыми границами, разориентация которых изменяется в пределах 1 – 2 градуса. Во-вторых, зерна α -фазы, в объеме которых фрагменты не наблюдаются (рис. 4.40 б). В-третьих, зерна α -фазы, в объеме которых выявлены частицы карбида железа (цементит) округлой формы (рис. 4.41). Размеры частиц изменяются от 20 до 80 нм.

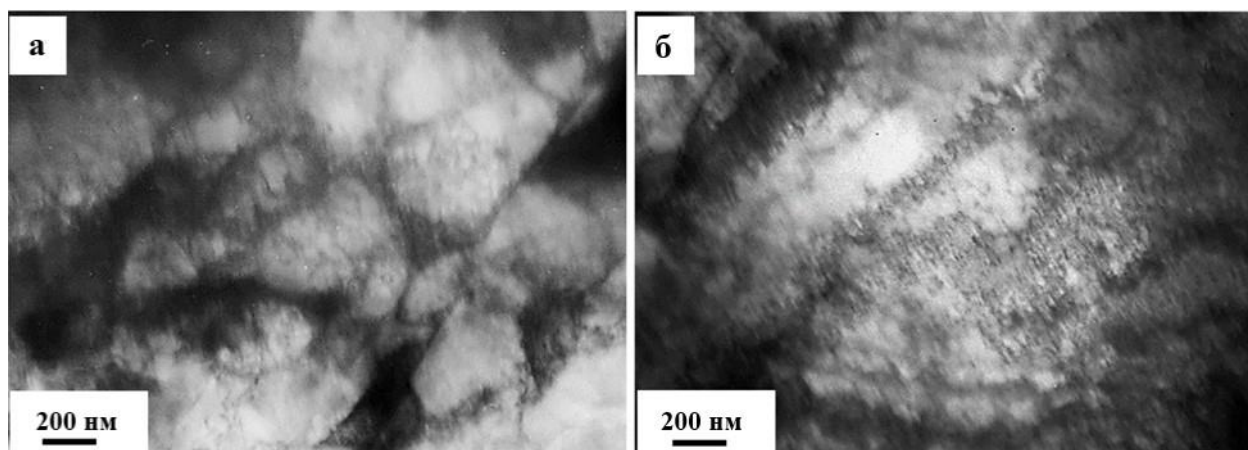


Рисунок 4.40 – Электронно-микроскопическое изображение структуры зерен α -фазы металла наплавки

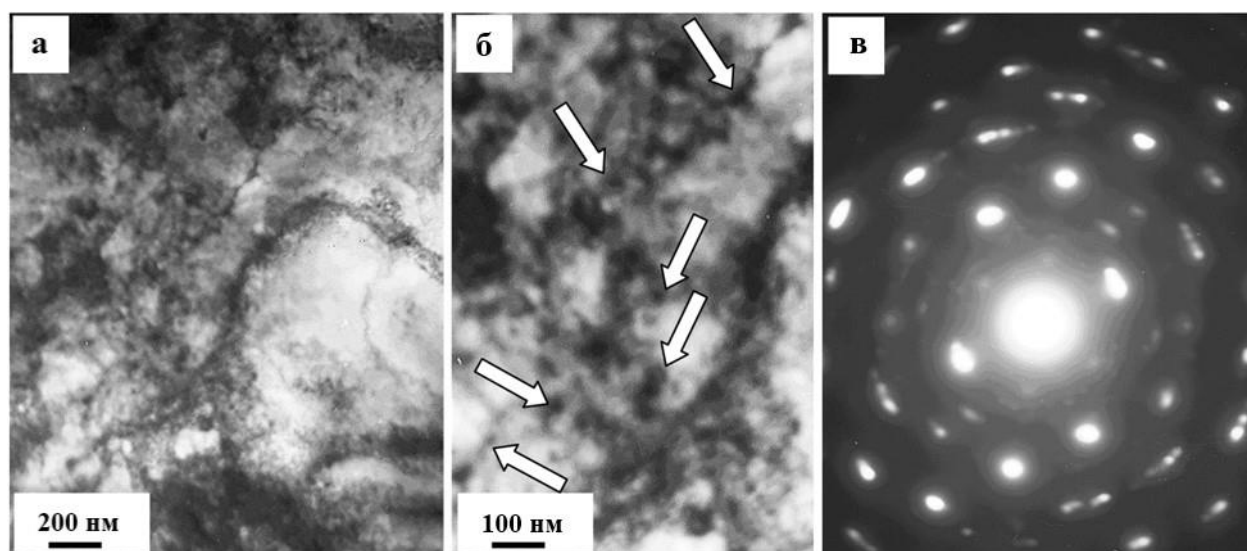


Рисунок 4.41 – Электронно-микроскопическое изображение зерен α -фазы металла наплавки, содержащих наноразмерные частицы карбида железа округлой формы: а, б – светлые поля, в – микроэлектронограмма (стрелками на (б) указаны частицы карбидной фазы)

В объеме зерен феррита присутствует дислокационная субструктура (рис. 4.40 и рис. 4.41). Дислокации распределены хаотически, либо формируют сетчатую субструктуру. Структура исследуемого материала характеризуется упругими напряжениями [262].

При электронно-микроскопических методах исследования тонких фольг в этом случае на изображениях структуры присутствуют изгибные контуры экстинкции [261]. Источниками полей напряжений являются границы раздела зерен и субзерен (фрагментов), а также включения вторых фаз.

Наряду с зернами феррита, в металле наплавки выявлены зерна перлита, характерное изображение которого приведено на рис. 4.42. Перлит имеет пластинчатую структуру. Относительное содержание зерен перлита составляет 0,45 структуры наплавки.

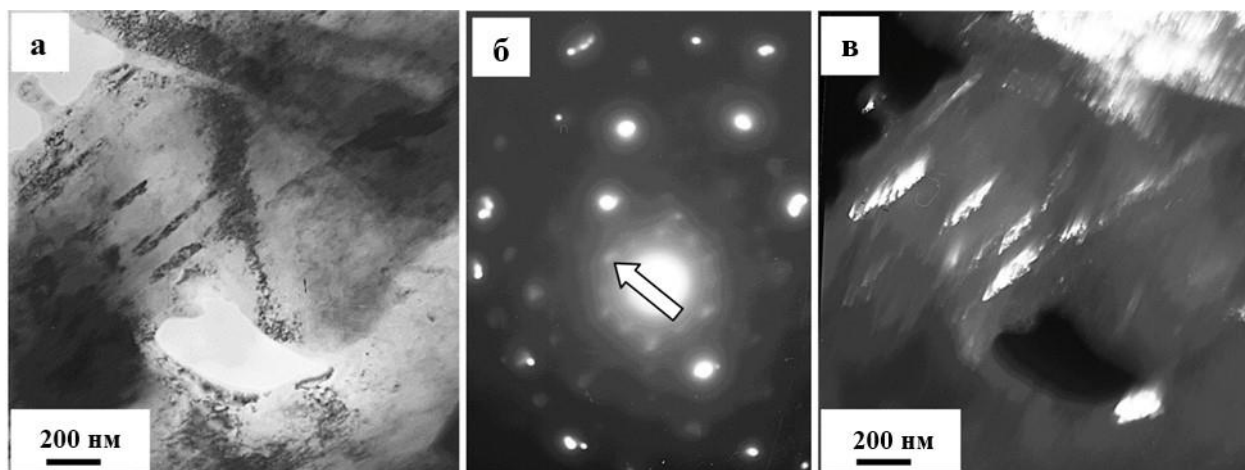


Рисунок 4.42 – Электронно-микроскопическое изображение перлитной структуры металла наплавки: а – светлое поле, б – микроэлектронограмма, в – темное поле, полученное в рефлекса $[021]\text{Fe}_3\text{C}$ (на (б) стрелкой указан рефлекс, в котором получено темное поле)

Результаты измерений относительного содержания зерен перлита и зерен феррита, величины скалярной и избыточной плотности дислокаций приведены в табл. 4.7. Видно, что основной объем металла наплавки составляют зерна феррита, в объеме которых присутствует фрагментированная (субзе-

ренная) структура. Величина скалярной и избыточной плотности дислокаций минимальна в зернах феррита, с фрагментированной субструктурой. Очевидно, что более низкое значение скалярной плотности дислокаций в зернах с фрагментированной субструктурой обусловлено перестройкой дислокационной субструктуры и уходом части дислокаций в малоугловые границы фрагментов.

Как отмечалось выше (рис. 4.41 б), металл наплавки характеризуется наличием упругих полей напряжений. Используя методику, предложенную в работах [262 – 264], произведена оценка величины изгиба-кручения локальных участков фольги χ . Представленные в табл. 4.7 результаты показывают, что максимальных значений кривизна-кручение фольги достигает в зернах, не имеющих фрагментированной субструктуры, т.е. данные зерна являются в наплавленном металле наиболее упруго напряженными.

Зная величину скалярной и избыточной плотности дислокаций, были определены вклады дислокационной субструктуры в упрочнение металла наплавки.

Выполненные в настоящей работе оценки вкладов (σ_L , σ_d) приведены в табл. 4.7. Можно отметить, что вклад в упрочнение металла наплавки дислокациями «леса» в 1,3 раза выше вклада от внутренних напряжений. Наиболее высокий уровень упрочнения, обусловленный дефектной субструктурой материала, наблюдается в зернах перлита.

Подводя итог исследованиям наплавки №1 и №2 можно констатировать, что в обоих случаях преимущественным механизмом разрушения металла наплавки является вязкое разрушение. Существенно реже обнаруживаются области квазихрупкого разрушения.

Показано, что основной фазой металла наплавки является α -фаза (твердый раствор на основе ОЦК кристаллической решетки железа). В малом количестве присутствуют зерна перлита пластинчатой морфологии. В большинстве случаев зерна α -фазы фрагментированы.

Проведены оценки величины скалярной и избыточной плотности дислокаций. Рассчитаны вклады в упрочнение металла наплавки дислокациями «леса» и внутренними полями напряжений. Показано, что наиболее высокий уровень упрочнения, обусловленный дефектной субструктурой материала, наблюдается в зернах перлита.

Таблица 4.7 – Характеристики дефектной субструктуры металла наплавки

Параметр	Перлит	Нефрагментированный феррит	Фрагментированный феррит	Феррито-карбидная смесь	В среднем по материалу
Объемная доля, %	45	15	30	10	100
Размер фрагментов, нм	—	—	300	200	—
$\rho \times 10^{-10}, \text{см}^{-2}$	2,79	3,32	1,47	3,23	2,52
$\rho_{\pm} \times 10^{-10}, \text{см}^{-2}$	2,80	3,22	1,32	2,42	2,38
$\chi, \text{см}^{-1}$	700	805	3290	2880	1710
$\sigma_{\text{л}}, \text{МПа}$	335	365	240	360	315
$\sigma_{\text{д}}, \text{МПа}$	335	360	230	310	305
Fe_3C	$r=400 \text{ нм}$	—	—	$d=28 \text{ нм}$ $r=80 \text{ нм}$	—
	—	0%	0%	1,1%	—

Примечание: $\sigma_{\text{л}}$ – вклад в упрочнение материала, обусловленный дислокациями «леса», $\sigma_{\text{д}}$ – вклад в упрочнение материала, обусловленный внутренними напряжениями, вызванными наличием в материале избыточной плотности дислокаций

4.2.3 Сравнительный анализ структурно-фазовых состояний и поверхности разрушения металла наплавленных слоев, полученных с применением различных флюсов

Как отмечалось выше наплавленный металл №1 имеет ярко выраженное слоистое (валковое) строение (рис. 4.43 а), обусловленное технологией формирования наплавки. Структура поверхности наплавленного металла №2 не имеет слоистого строения (рис. 4.43, б).

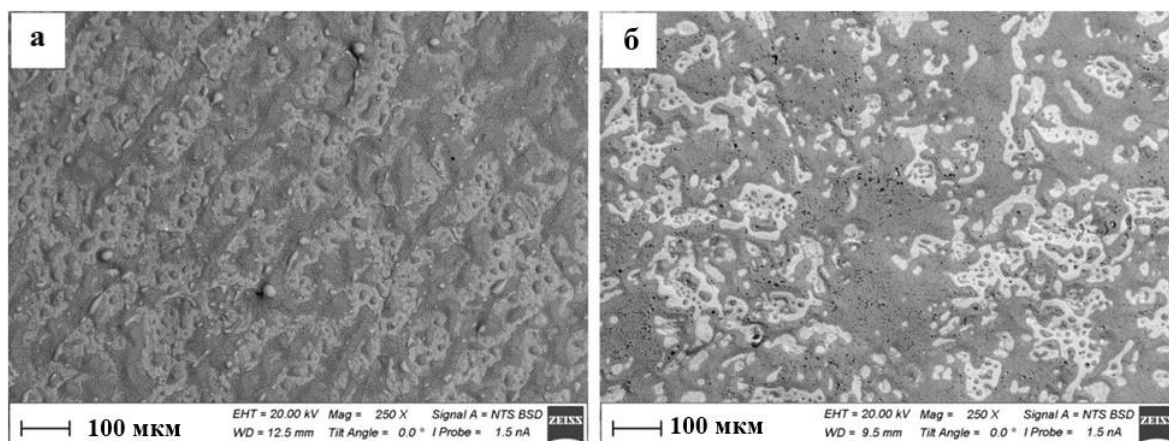


Рисунок 4.43 – Структура поверхности металла наплавленных слоев, выполненных с применением флюса №1 (а) и №2 (б), подвергнутого полировке и последующему облучению импульсным электронным пучком

Слои и межслоевые пространства различаются по контрасту и структуре. Межслоевые пространства фрагментированы сеткой микротрещин (рис. 4.44). Это позволяет считать, что трещинообразование протекает по межзеренным границам.

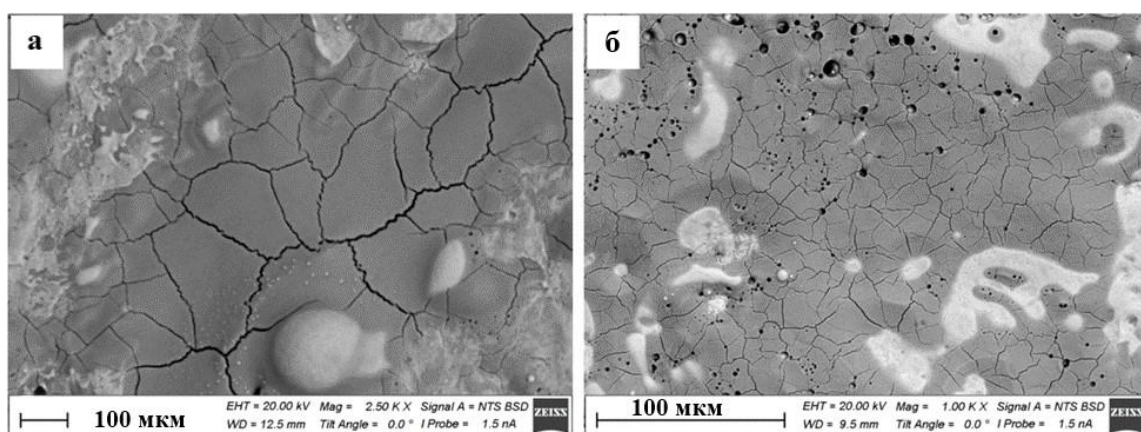


Рисунок 4.44 – Структура межслоевых пространств металла наплавленных слоев, выполненных с применением флюса №1 (а) и №2 (б), выявленная в результате полировки и последующего облучения импульсным электронным пучком

Ранее отмечалось, что облучение металлов и сплавов импульсным электронным пучком может приводить к формированию в поверхностном слое растягивающие напряжения, релаксация которых способна формировать

микротрещины [259]. То есть металл слоев и межслоевых пространств должен различаться по способности к релаксации упругих напряжений, возникающих в результате скоростного термического воздействия, имеющего место при облучении импульсным электронным пучком.

Наплавляемые слои характеризуются сравнительно более дисперсной структурой и отсутствием микротрещин (рис. 7.45).

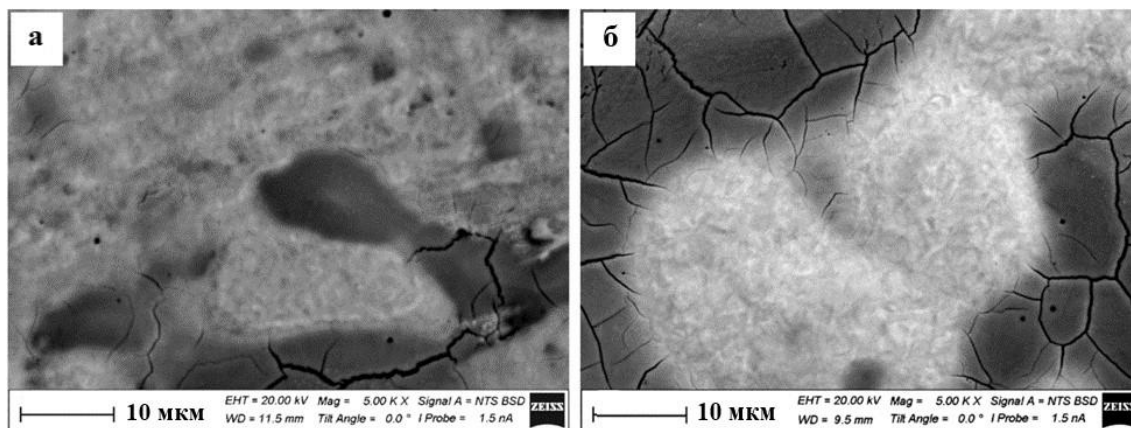


Рисунок 4.45 – Структура металла наплавленных слоев, выполненных с применением флюса №1 (а) и №2 (б), выявленная в результате полировки и последующего облучения импульсным электронным пучком

Пример элементного анализа металла наплавки методом «по точкам» приведен на рис. 4.46 и рис. 4.47. Результаты количественного анализа элементного состава металла наплавки приведены в табл. 4.8 и 4.9.

Они идентичны результатам, приведенным в табл. 4.4 и табл. 4.6, что свидетельствует о равномерности распределения элементов в металле наплавки.

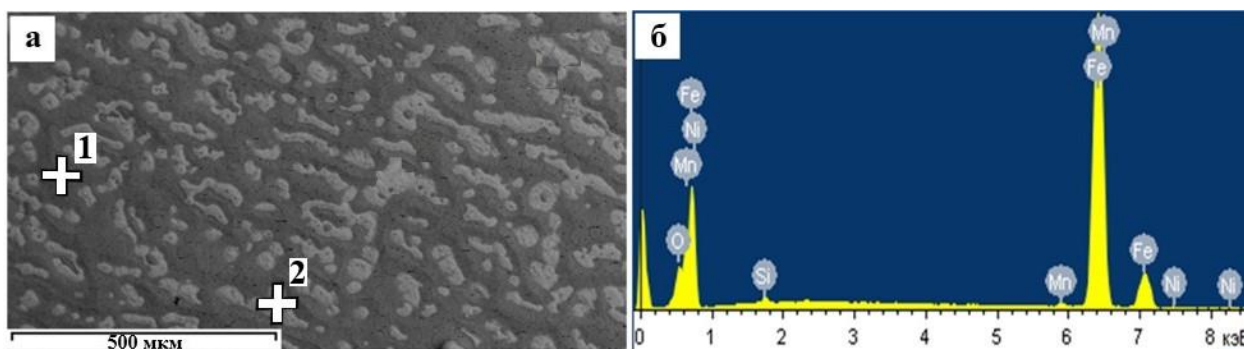


Рисунок 4.46 – Электронно-микроскопическое изображение поверхности металла наплавки №1, облученной импульсным электронным пучком (а), энергетические спектры (б), полученные с области дендрита, указанной значком «+» и обозначенной цифрой 2

Таблица 4.8 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа областей металла наплавки №1, указанных на рис. 4.46 а

Элемент	Область 1		Область 2	
	масс. %	ат. %	масс. %	ат. %
O (K)	21,71	48,98	5,77	17,52
Si (K)	0,65	0,84	0,54	0,94
Mn (K)	1,00	0,66	0,81	0,72
Fe (K)	76,63	49,53	92,09	80,17
Ni (K)	0,0	0,0	0,79	0,65

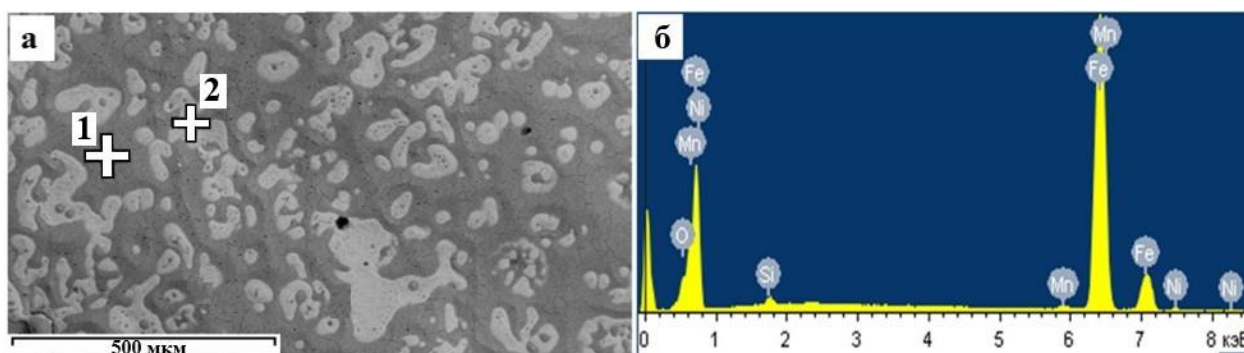


Рисунок 4.47 – Электронно-микроскопическое изображение поверхности металла наплавки №2, облученной импульсным электронным пучком (а), энергетические спектры (б), полученные с области, указанной значком «+» и обозначенной цифрой 2

Таблица 4.9 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа областей металла наплавки №2, указанных на рис. 4.47 а

Элемент	Область 1		Область 2	
	масс. %	ат. %	масс. %	ат. %
(O+C)	23,33	51,23	4,39	13,73
Si K	0,76	0,95	0,79	1,41
Mn K	1,08	0,69	0,95	0,87
Fe K	74,83	47,13	92,97	83,23
Ni K	0,0	0,0	0,90	0,77

Анализируя результаты, представленные в табл. 4.8 и 4.9, можно отметить существенное различие в элементном составе металл слоев и межслоевых пространств. А именно, не зависимо от номера образца (технологии формирования наплавки) наплавляемые слои (область 1) существенно обогащены кислородом и не содержат никеля. Никель выявляется исключительно в межслоевых пространствах (табл. 4.8, область 2).

Анализируя поверхности излома металла наплавки, можно отметить, что преимущественным механизмом разрушения металла наплавки, независимо от номера образца, является вязкое разрушение (рис. 4.48). В этом случае формируется характерная для вязкого излома ямочная структура [268].

Существенно реже обнаруживаются участки квазихрупкого разрушения материала наплавки (рис. 4.48, участки квазихрупкого излома указаны стрелками черного цвета). Данный вид разрушения характеризуется ручьи-стым изломом (рис. 4.49).

Еще одним элементом структуры излома наплавленного металла являются микро- и макропоры, а также несплошности (рис. 4.48, дефекты указаны стрелками белого цвета).

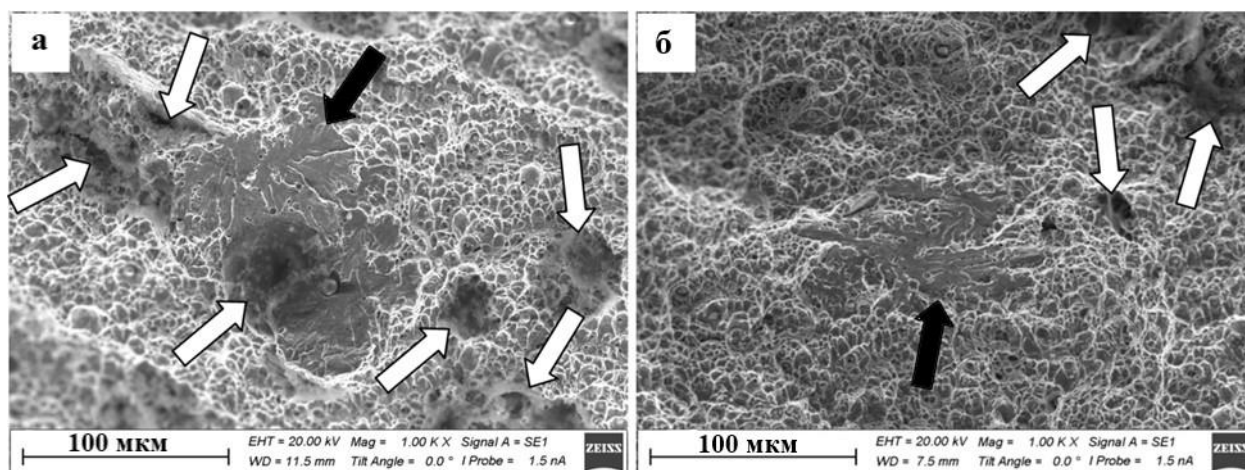


Рисунок 4.48 – Электронно-микроскопическое изображение поверхности излома металла наплавов №1 (а) и №2 (б) (светлыми стрелками указаны микро- и макропоры, несплошности металла, стрелками черного цвета – участки квазихрупкого излома)

Анализируя результаты, полученные при исследовании поверхности изломов образцов наплавки, можно отметить, что в наплавке №1 количество (на единицу площади поверхности излома) несплошностей, микро- и макропор металла больше, чем в наплавке №2.

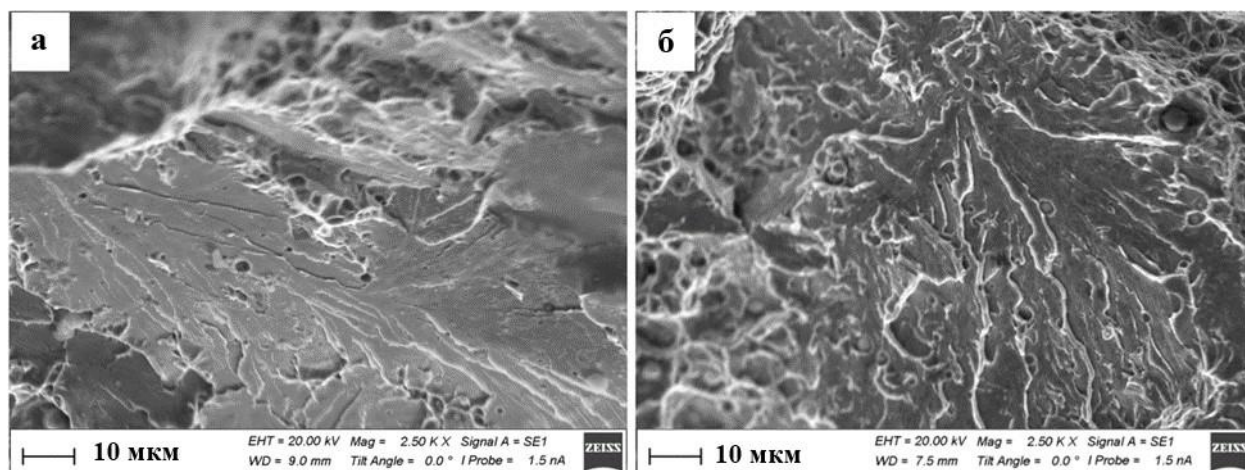


Рисунок 4.49 – Электронно-микроскопическое изображение участков квазихрупкого излома металла наплавов №1 (а) и №2 (б)

Исследования, выполненные методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии показали, что основной фазой металла наплавки, не зависимо от номера образца, является α -фаза (твердый раствор на ос-

нове ОЦК кристаллической решетки железа). α -фаза является поликристаллическим агрегатом, т.е. имеет зеренное строение. По типу дефектной субструктуры зерна α -фазы могут быть разделены на три типа. Во-первых, зерна, в объеме которых присутствует субзеренная (фрагментированная субструктура), характерное изображение которой приведено на рис. 4.50.

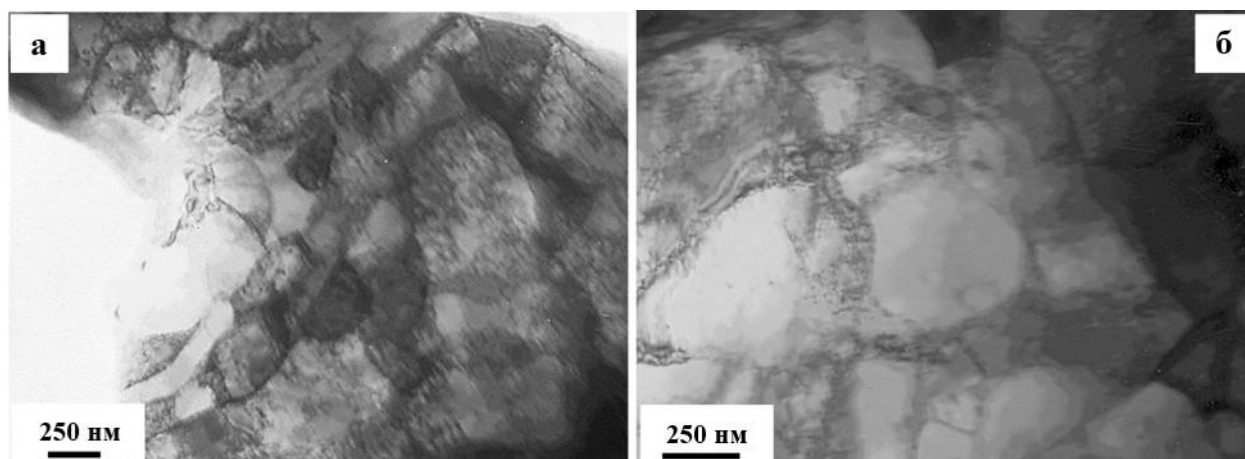


Рисунок 4.50 – Электронно-микроскопическое изображение субзеренной структуры металла наплавки №1

Размеры фрагментов изменяются в пределах от 150 нм до 410 нм. Средний размер фрагментов наплавки №1 280 нм, наплавки №2 – 300 нм. Анализ микроэлектронограмм показывает, что в большинстве случаев фрагменты разделены малоугловыми границами, разориентация которых изменяется в пределах 1 – 3 градуса. Во-вторых, зерна α -фазы, в объеме которых фрагменты не наблюдаются. В-третьих, зерна α -фазы, в объеме которых выявлены частицы карбида железа (цементит) округлой формы (рис. 4.51).

Размеры частиц изменяются от 20 до 80 нм. Такие зерна обнаружены лишь в наплавке №2. В объеме зерен и фрагментов присутствует дислокационная субструктура (рис. 4.52 а). Дислокации распределены хаотически, либо формируют сетчатую субструктуру.

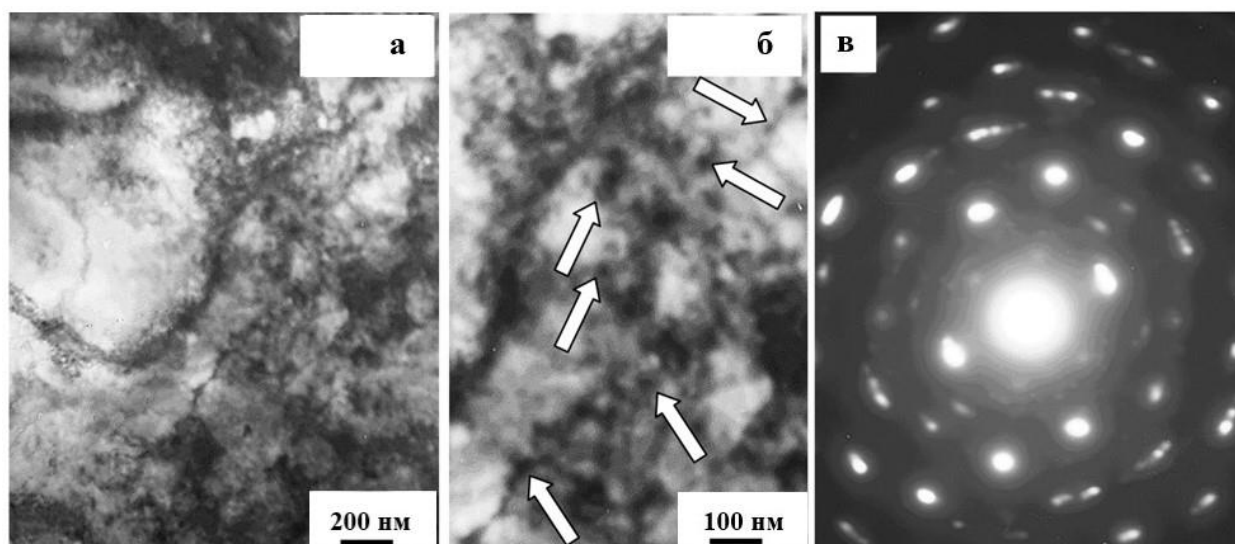


Рисунок 4.51 – Электронно-микроскопическое изображение зерен α -фазы металла наплавки №2, содержащих наноразмерные частицы карбида железа округлой формы: а, б – светлые поля, в – микроэлектронограмма (стрелками на (б) указаны частицы карбидной фазы)

Как уже отмечалось структура исследуемого материала характеризуется упругими напряжениями [261]. При электронно-микроскопических методах исследования тонких фольг в этом случае на изображениях структуры присутствуют изгибные контуры экстинкции (рис. 4.52 б, контуры указаны стрелками). Источниками полей напряжений являются границы раздела зерен и субзерен (фрагментов), а также включения вторых фаз.

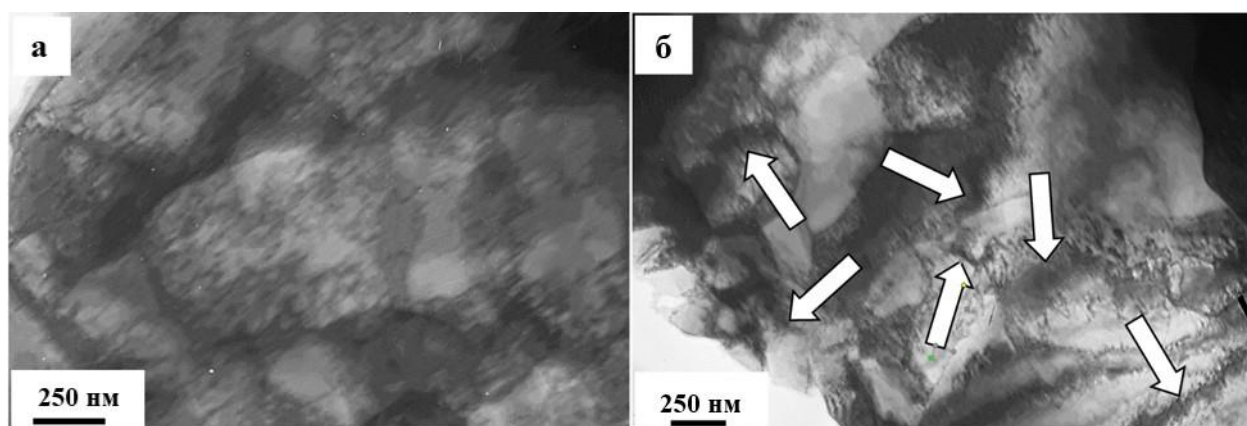


Рисунок 4.52 – Электронно-микроскопическое изображение структуры наплавки (стрелками на (б) указаны изгибные контуры экстинкции)

Наряду с зернами феррита, в металле наплавки выявлены зерна перлита, характерное изображение которых приведено на рис. 4.53. Перлит имеет пластинчатую структуру. Относительное содержание зерен перлита в металле наплавки №1 составляет 0,15, в наплавки №2 – 0,45 структуры металла.

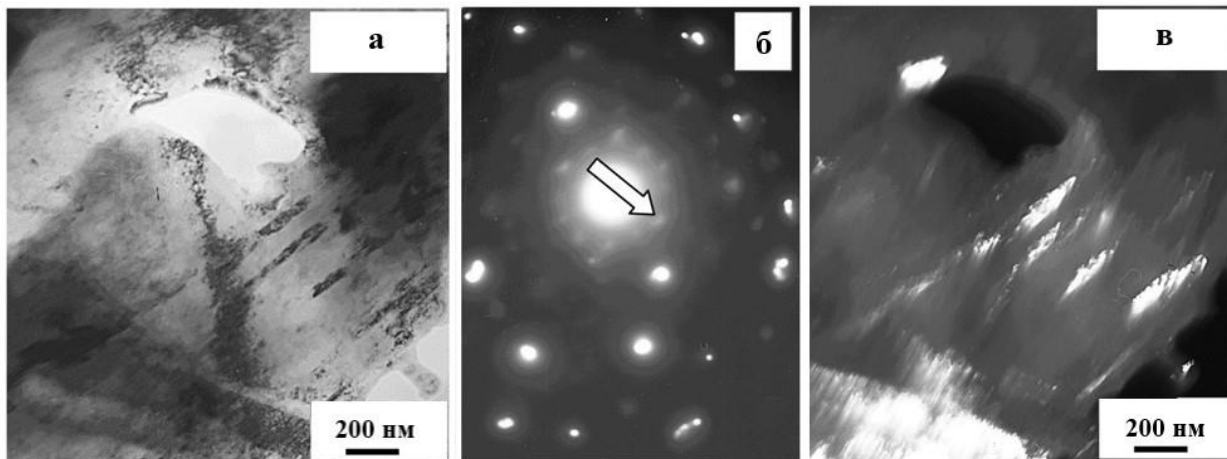


Рисунок 4.53 – Электронно-микроскопическое изображение перлитной структуры металла наплавки №2: а – светлое поле, б – микроэлектронограмма, в – темное поле, полученное в рефлекса $[021]\text{Fe}_3\text{C}$ (на (б) стрелкой указан рефлекс, в котором получено темное поле)

На основе общепризнанных методик анализа структуры металлов и сплавов, применяемых при электронно-микроскопических исследованиях [260, 269], определены относительное содержание зерен перлита и зерен феррита (δ), величина скалярной (ρ) и избыточной (ρ_+) плотности дислокаций, амплитуда кривизны-кручения локального участка металла фольги (χ) (табл. 4.10). Из анализа представленных в табл. 4.10 результатов следует, что основной объем металла наплавки, независимо от номера образца, составляют зерна феррита: 0,85 структуры наплавки №1 и 0,55 – в наплавке №2. Относительное содержание зерен перлита в наплавке №2 в три раза выше, чем в наплавке №1, что обусловлено использованием при формировании наплавки №2 добавки ФД-УФС. Независимо от номера образца основной объем зерен феррита (0,75 – в наплавке №1 и 0,3 – в наплавке №2) фрагментирован. В наплавке №2 выявлены зерна, содержащие в объеме наноразмерные частицы

цементита. В наплавке №1 такие зерна не обнаружены. В объеме зерен феррита и перлита присутствует дислокационная субструктура, величина скалярной плотности дислокаций которой, усредненная по всем структурным составляющим материала, в наплавке №2 в 1,24 раза выше, чем в наплавке №1.

Таблица 4.10 – Характеристики дефектной субструктуры металла наплавки №1 и №2

Параметры структуры	Перлит		Нефрагменти- рованный феррит		Фрагменти- рованный феррит		Феррито- карбидная смесь		В среднем по матери- алу	
	Металл наплавов №									
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Объемная доля	0,15	0,45	0,1	0,15	0,75	0,3	нет	0,1	—	—
ρ , 10^{10} , см ⁻²	3,23	2,79	2,35	3,32	1,75	1,47	нет	3,23	2,03	2,52
ρ_{\pm} , 10^{10} , см ⁻²	1,94	2,8	2,02	3,22	1,74	1,32	нет	2,42	1,8	2,38
χ , см ⁻¹	485	700	505	805	435	3290	нет	2880	450	1710

Наиболее высокие значения скалярной плотности дислокаций в наплавке №1 выявлены в зернах перлита; в наплавке №2 – в зернах нефрагментированного феррита. Величина избыточной плотности дислокаций в наплавке №2 в 1,32 раза выше, чем в наплавке №1. Наибольших значений величина избыточной плотности дислокаций, независимо от номера образца, достигает в зернах нефрагментированного феррита. Амплитуда изгиба кручения (величина, пропорциональная значениям внутренних (дальнодействующих) полей напряжений) в наплавке №2 в 3,8 раза выше, чем в наплавке №1. В наиболее напряженном состоянии в наплавке №1 находятся зерна нефрагментированного феррита; в наплавке №2 – зерна фрагментированного феррита. Сопоставляя характеристики дислокационной субструктуры зерен феррита, можно отметить, что, независимо от номера наплавки, наименьшее значение скалярной и избыточной плотности дислокаций обнаруживается в зернах фрагментированного феррита.

Очевидно, что это может быть обусловлено перестройкой дислокационной субструктуры и уходом части дислокаций в малоугловые границы фрагментов.

Методами сканирующей и просвечивающей электронной дифракционной микроскопии проведены исследования фазового состава, дефектной субструктуры, поверхности разрушения металла, наплавленного на сталь с применением проволоки Св-08ГА под слоем флюса из шлака силикомарганца с низким содержанием оксида марганца (наплавка № 1) и с добавкой ФД-УФС (наплавка № 2). Установлено, что наплавленный металл имеет слоистое строение, наиболее выраженное в наплавке №1. Выявлено, что преимущественным механизмом разрушения металла наплавки является вязкое разрушение. Существенно реже обнаруживаются области квазихрупкого разрушения. Показано, что основной структурной составляющей металла наплавки (независимо от номера наплавки) являются зерна α -фазы (зерна твердого раствора на основе ОЦК кристаллической решетки железа). Второй структурной составляющей наплавки являются зерна перлита пластинчатой морфологии, относительное содержание которых в наплавке №2 в 3 раза выше, чем в наплавке №1. В большинстве случаев (независимо от типа наплавки) зерна α -фазы фрагментированы. Проведены оценки величины скалярной и избыточной плотности дислокаций. Показано, что наплавка №2 характеризуется более высокими значениями скалярной и избыточной плотности дислокаций, амплитуды кривизны-кручения локальных участков фольги.

Таким образом, полученные результаты показывают, что использование углеродфторсодержащего материала – добавки ФД-УФС при формировании наплавленного слоя методом электродуговой наплавки с применением проволоки Св-08ГА под слоем флюса из шлака силикомарганца с низким содержанием оксида марганца, оказывает существенное влияние на фазовый состав и дефектную субструктуру наплавленного металла и положительно сказывается на его прочностных и трибологических свойствах.

4.3 Исследование влияния флюса на основе шлака силикомарганца и углеродфторсодержащих добавок на структуру и фазовый состав металла сварных швов

В настоящем разделе в качестве материала для исследования использовали металл сварных швов, полученных с использованием сварочных флюсов различного элементного состава.

Для получения неразъемных сварных соединений посредством электродуговой сварки использовали низкоуглеродистую низколегированную сталь, элементный состав которой приведен в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Химический состав образцов металла сварного шва

Образец	Массовая доля элементов, %									
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Nb	Al	S	P
№1	0,12	0,66	1,43	0,02	0,06	0,10	0,011	0,012	0,027	0,008
№2	0,09	0,71	0,51	0,03	0,10	0,11	0,014	0,023	0,018	0,012

Сварку под флюсом на основе шлака производства силикомарганца с применением углеродсодержащей добавки во флюсе (образец 1) и без нее (образец 2) производили встык без скоса кромок с двух сторон на образцах размером 500×75 мм толщиной 16 мм из листовой стали марки 09Г2С.

Размеры образцов и тип сварного соединения соответствовали требованиям для аттестации технологии и материалов для сварки.

Анализ результатов, приведенных в табл. 4.11, показывает, что образцы металла сварного шва отличаются по степени легирования, а именно, суммарная концентрация легирующих элементов (C, Si, Mn, Cr, Ni, Cu, Nb, Al) в образце №1 составляла 2,413 масс.%; в образце №2 – 1,487 масс.%. При этом основное отличие в элементном составе металла шва исследуемых образцов наблюдается по концентрации марганца и углерода.

На рис. 4.54 представлена схема препарирования металла сварного шва при исследовании методами просвечивающей электронной микроскопии.

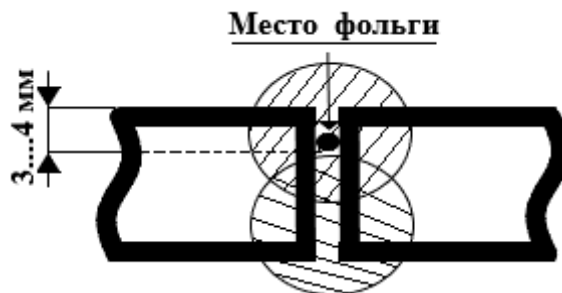


Рисунок 4.54 – Схема препарирования металла сварного шва при исследовании методами просвечивающей электронной микроскопии

Исследование структуры травленых шлифов сварного шва выявили присутствие большого количества частиц второй фазы (рис. 4.55). Обработка полированной поверхности стали импульсным электронным пучком приводит, в результате высокоскоростного нагрева тонкого поверхностного слоя, к формированию в области расположения включений второй фазы (карбиды, сульфиды, оксиды и т.д.) микрократеров [259]. Отчетливо видно, что в сварном шве образца №1 частицы второй фазы расположены хаотически (рис. 4.55 а, б). В сварном шве образца №2 частицы второй фазы декорируют границы зерен (рис. 4.55 в, г). Размеры частиц второй фазы, выявленные таким образом, изменяются в пределах от 0,8 мкм до 5 мкм и практически не зависят от номера исследуемого шва.

Анализ изображений структуры поверхности травленого сварного шва, приведенных на рис. 4.55, свидетельствует о том, что количество включений второй фазы больше в шве №2. Действительно, методом случайно брошенных секущих [260, 269] установлено, что количество частиц второй фазы на единицу длины секущей (линейная плотность частиц) в шве №2 в 3,4 раза больше, чем в шве №1.

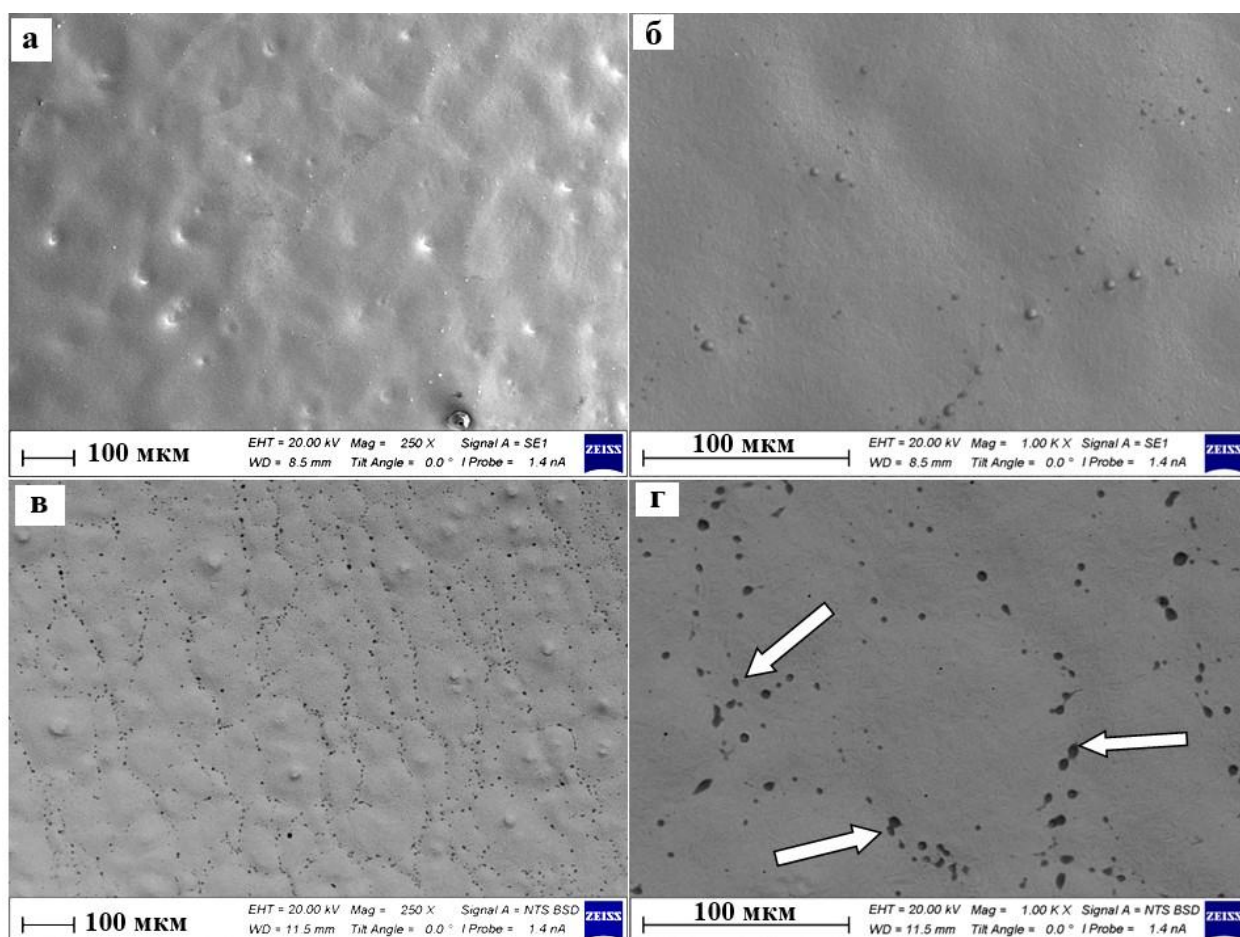


Рисунок 4.55 – Структура сварного шва, облученного импульсным электронным пучком: а, б – изображения сварного шва №1, в, г – изображение сварного шва №2 (стрелками указаны частицы второй фазы) (СЭМ)

На рис. 4.56 приведены результаты, полученные при исследовании поверхности излома металла сварного шва. Независимо от номера образца поверхность разрушения сформирована фасетками вязкого излома. Часто на дне фасеток располагаются частицы второй фазы округлой формы (рис. 4.56 б, частицы указаны стрелками). Это свидетельствует о том, что причиной разрушения материала является наличие частиц в данном объеме образца [270]. Следует отметить, что размеры фасеток вязкого разрушения в шве №1 (рис. 4.56 а) в несколько меньше по сравнению со швом №2 (рис. 4.56 б).

Последнее указывает на более мелкую структуру, формирующуюся в сварном шве №1.

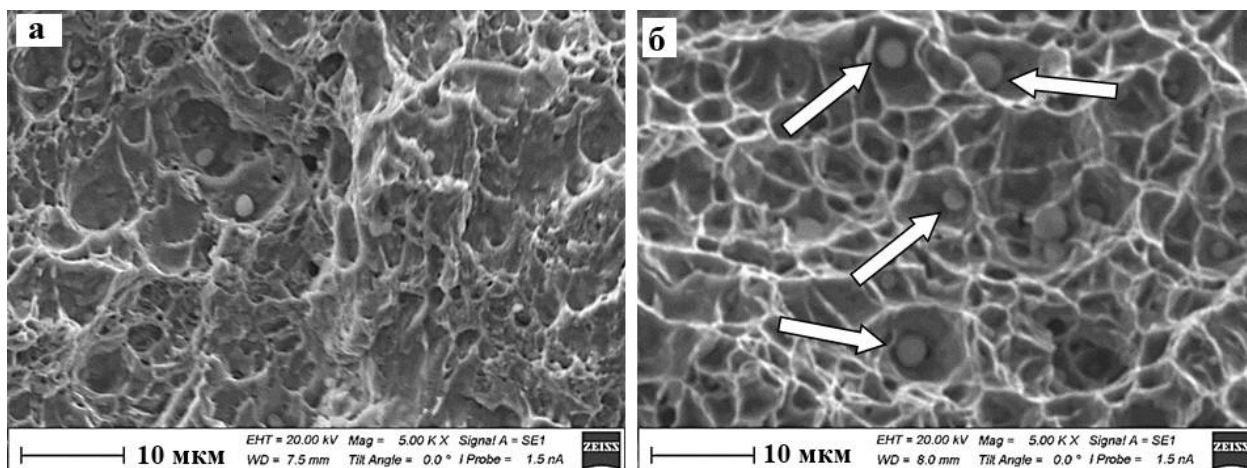


Рисунок 4.56 – Фасетки вязкого излома металла сварного шва №1 (а) и №2 (б) (стрелками на (б) указаны частицы второй фазы)

Излом сварных швов, не зависимо от номера образца, содержит микропоры (рис. 4.57). Количество микропор в изломе шва №1 в несколько раз больше по сравнению со швом №2, однако размеры микропор в изломе шва №1 в 1,8 раза меньше, чем в шве №2.

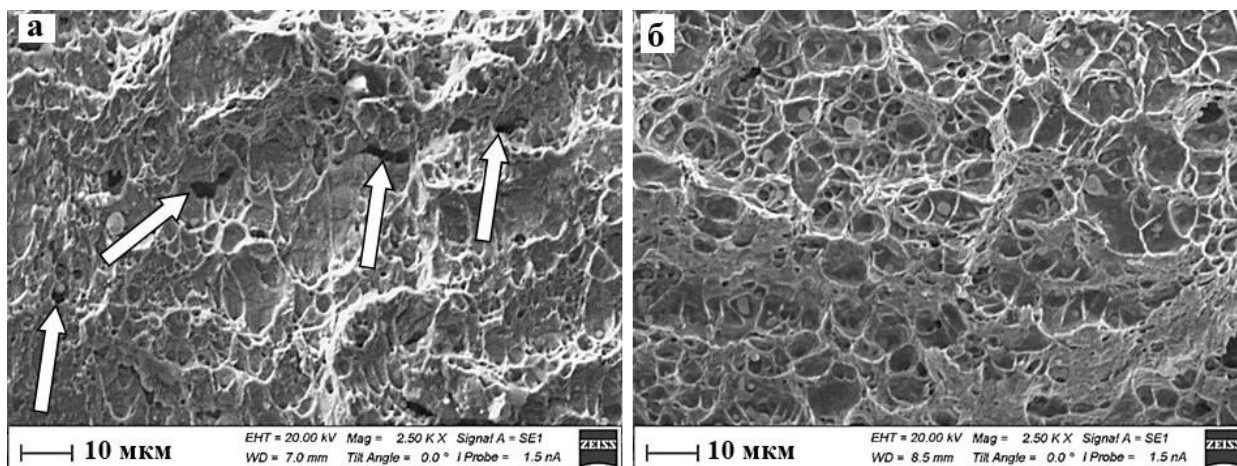


Рисунок 4.57 – Поверхность вязкого излома металла сварного шва №1 (а) и №2 (б) (стрелками указаны микропоры)

Следующей отличительной особенностью изломов данных сварных швов является наличие неметаллических включений, характерных преимущественно для сварного шва №2 (рис. 4.58). Как правило, неметаллические включения являются диэлектриками, поэтому характерной особенностью

электронно-микроскопических изображений таких включений является наличие повышенного уровня засветки области материала, содержащей такие частицы [268]. Размеры неметаллических включений изменяются в пределах от 10 мкм до 15 мкм. Следует ожидать, что присутствие в сварном шве таких включений будет способствовать его охрупчиванию.

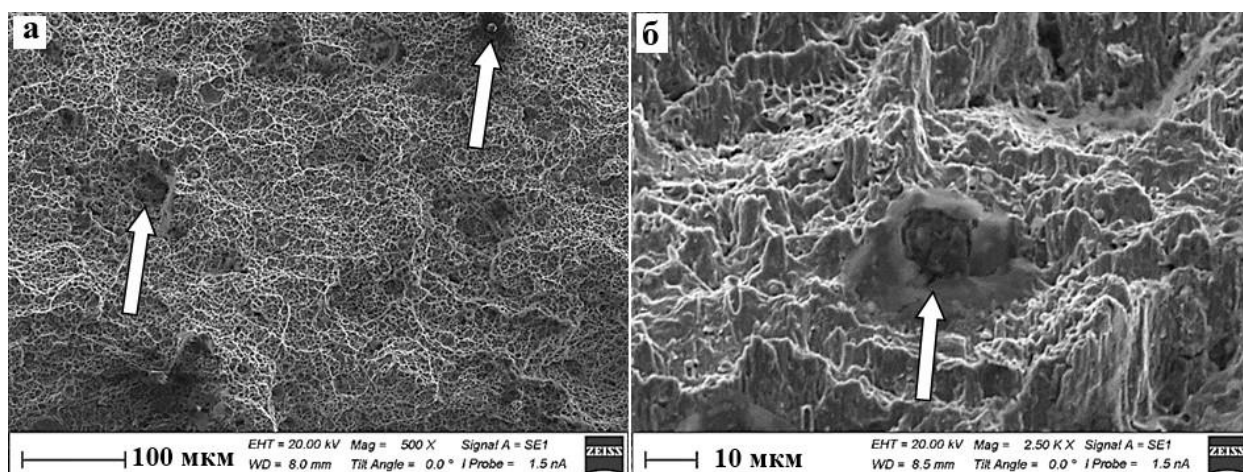


Рисунок 4.58 – Поверхность вязкого излома металла сварного шва №2
(стрелками указаны неметаллические включения)

Таким образом, анализ структуры поверхности разрушения позволяет утверждать то, что металла сварного шва №2, содержащий сравнительно большое количество неметаллических включений, имеет большую predisposition к охрупчиванию по сравнению с металлом сварного шва №1.

Фазовый состав и дефектную субструктуру металла сварного шва изучали методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии [269, 270]. Установлено, что основной фазой исследуемых сварных швов, независимо от номера образца, является твердый раствор на основе α -железа (феррит, ОЦК кристаллическая решетка, α -фаза). Кроме α -железа в сварном шве присутствуют частицы карбида железа (цементит) и, преимущественно в шве №2, силицида железа состава Fe_3Si (ОЦК кристаллическая решетка, $a = 0,28277$ нм).

α -фаза (феррит) является поликристаллическим агрегатом. В объеме зерен феррита наблюдается дислокационная субструктура, классификацию которой проведем соответственно работам [271 – 273]. Во-первых, области с хаотически распределенными дислокациями (рис. 4.59 а). Скалярная плотность дислокация, определенная методом случайно расположенных секущих [269], практически не зависит от номера образца и составляет в металле шва №1 – $3,58 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, а в металле шва №2 – $3,56 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

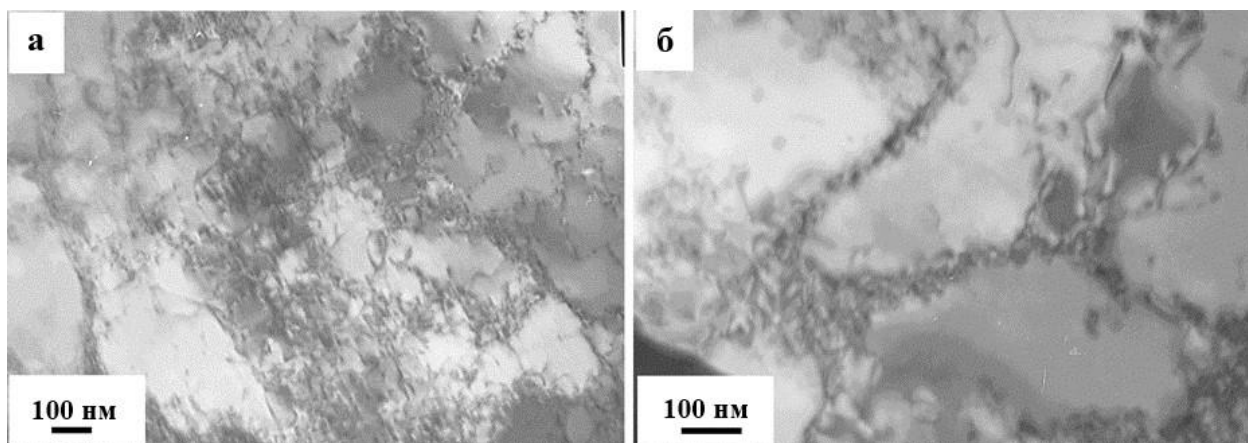


Рисунок 4.59 – Дислокационная субструктура, наблюдаемая в сварном шве

Во-вторых, области с ячеисто-сетчатой дислокационной субструктурой, характерное изображение которой представлено на рис. 4.60. Скалярная плотность дислокация в такой структуре составляет в шве №1 – $2,8 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, а в шве №2 – $3,5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

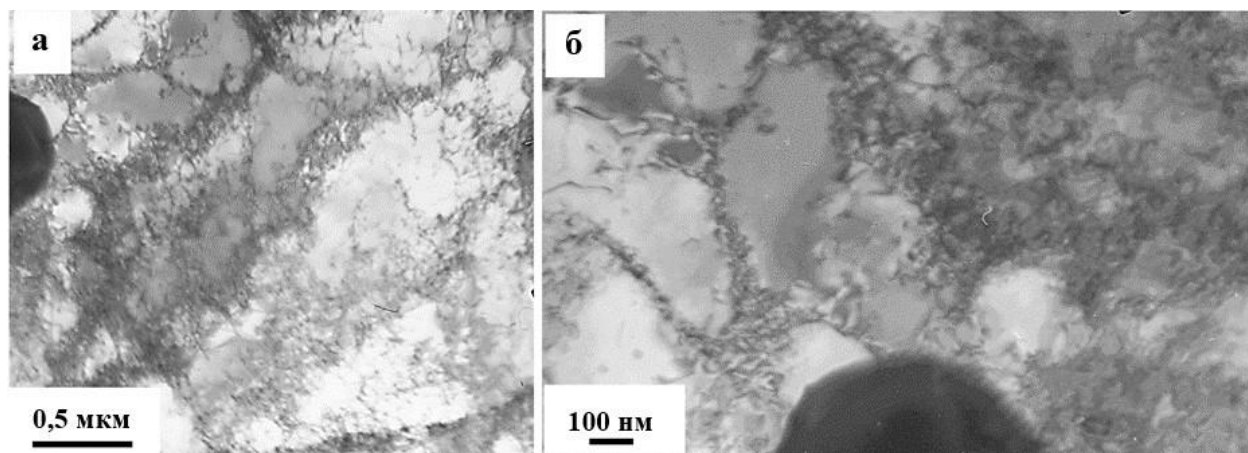


Рисунок 4.60 – Ячеисто-сетчатая дислокационная субструктура сварного шва

В-третьих, области с фрагментированной (субзеренной), дислокационной субструктурой, характерное изображение которой представлено на рис. 4.61. Средний размер фрагментов (субзерен) в металле шва №1 составляет 450 нм, в металле шва №2 – 550 нм. В объеме фрагментов присутствует дислокационная субструктура в виде хаотически распределенных дислокаций.

Скалярная плотность дислокация в такой структуре одинакова и составляет в металле шва №1 – $2,7 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, а в металле шва №2 – $2,65 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

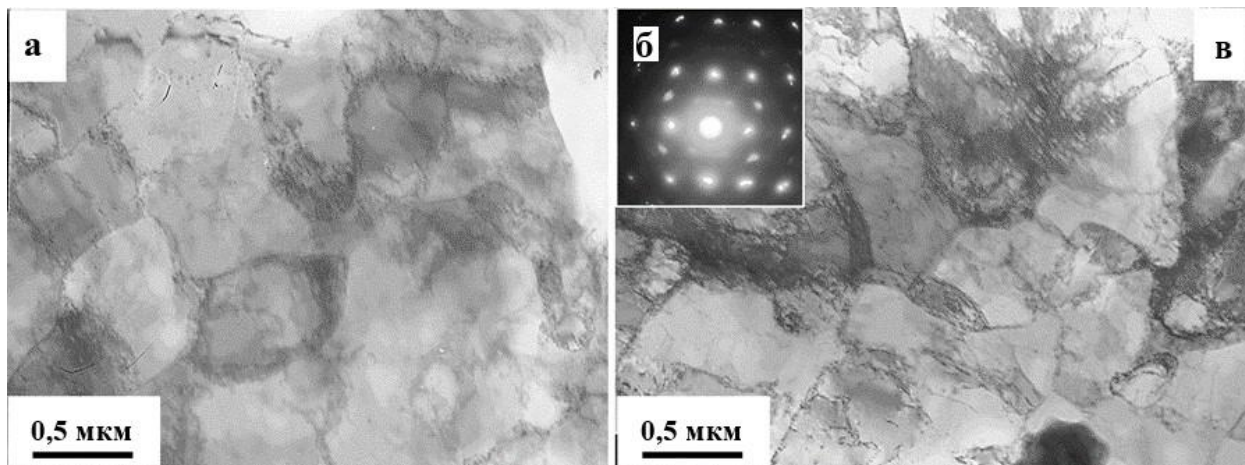


Рисунок 4.61 – Фрагментированная дислокационная субструктура сварного шва

Особенностью структуры шва №2 является присутствие зерен вырожденного перлита (рис. 4.62 а) и зерен феррита субмикронных размеров (рис. 4.62 б). Относительное содержание зерен перлита весьма мало, поэтому их характеристики в работе не анализировались. Для зерен феррита субмикронных размеров выявлены следующие характеристики. Во-первых, средние размеры зерен феррита 800 нм. Во-вторых, скалярная плотность дислокаций в объеме таких зерен $3,2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, дислокации распределены хаотическим образом.

Относительное содержание выявленных дислокационных субструктур в исследуемых образцах сварного шва представлено на рис. 4.63. Анализируя результаты, представленные на рис. 4.63, можно отметить, что в шве №1 преобладающим типом дислокационной субструктуры является фрагменти-

рованная (субзеренная); в шве №2 выявленные дислокационные субструктуры присутствуют в приблизительно равном соотношении, изменяясь в пределах от 20 до 30 %.

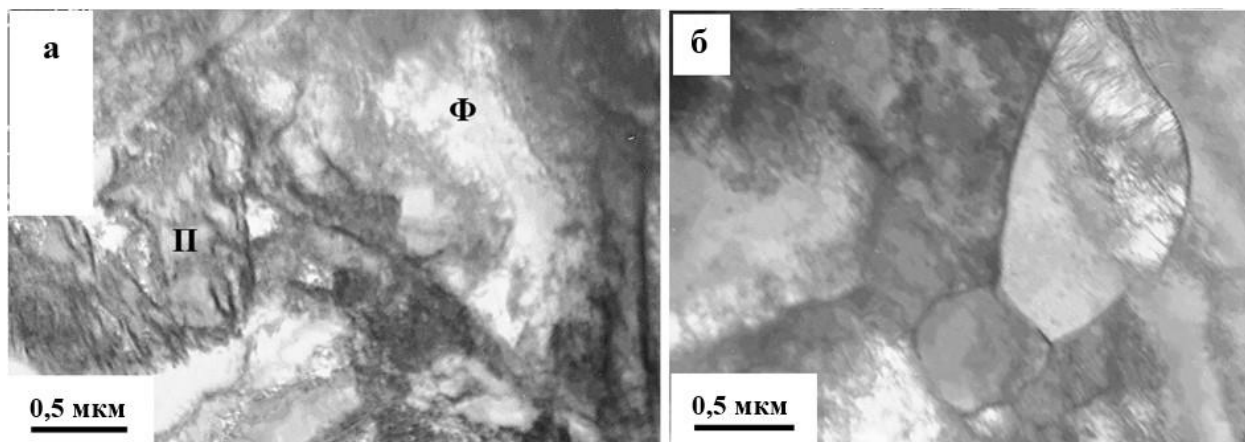
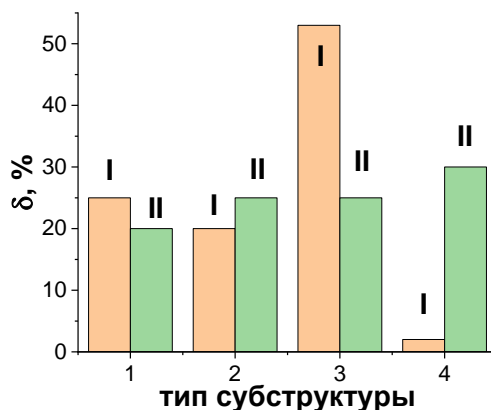


Рисунок 4.62 – Зерна перлита (а) и феррита субмикронных размеров (б) в сварном шве (на (а) обозначено П – зерно перлита, Ф – зерно феррита)



1 – зерна феррита с сетчатой дислокационной субструктурой; 2 – зерна феррита с ячеисто-сетчатой дислокационной субструктурой; 3 – зерна феррита с фрагментированной дислокационной субструктурой; 4 – зерна феррита субмикронных размеров с хаотически распределенными дислокациями; I – шов №1; II – шов №2

Рисунок 4.63 – Относительное содержание выявленных дислокационных субструктур в исследуемых швах

Принимая во внимание тот факт, что фрагментированная (субзеренная) структура является субструктурой, предшествующей структуре с зернами

субмикронных размеров, можно констатировать, что в металле шва №2 процесс преобразования дислокационной субструктуры феррита прошел в большей степени, чем в металле шва №1. Последнее может быть обусловлено как более высоким уровнем термомеханического воздействия на структуру шва №2 в процессе электродуговой сварки, так и более низким уровнем легирования данной стали.

Анализ структуры сварного шва методами тонких фольг позволил провести исследования внутренних полей напряжений, которые проявляются в виде изгибных контуров экстинкции [261 – 264]. Исследования показали, что источниками полей напряжений, как и для металла наплавов, являются внутрифазные границы раздела (границы раздела зерен феррита) и межфазные границы раздела (границы раздела включение / матрица). Характерные изображения структуры металла сварного шва, демонстрирующие изгибные контуры экстинкции, приведены на рис. 4.64.

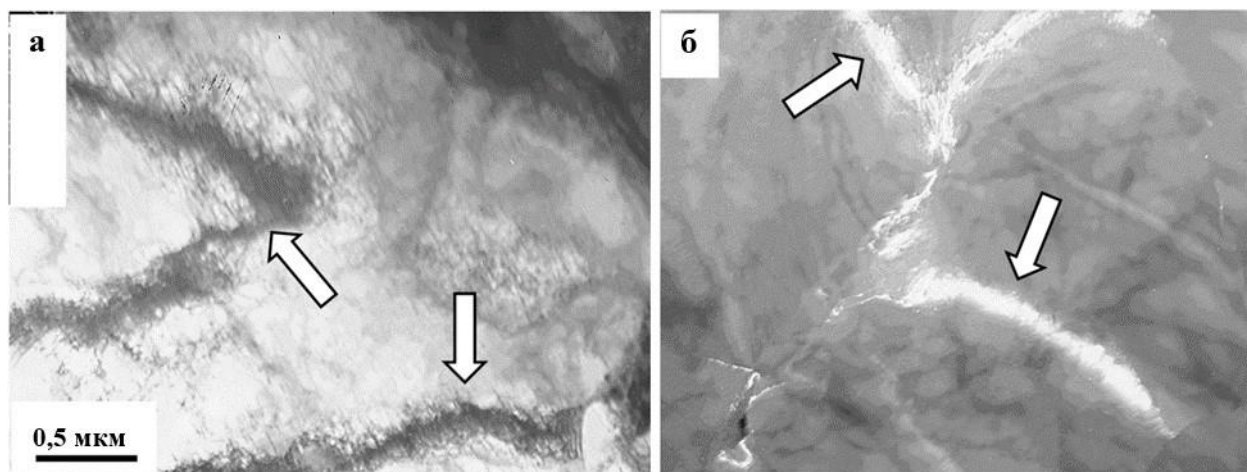


Рисунок 4.64 – Изгибные контуры экстинкции, присутствующие на электронно-микроскопических изображениях структуры сварного шва (контуры указаны стрелками)

Амплитуда внутренних полей напряжений, как показано в работах [262 – 264], напрямую связана с поперечным размером изгибных контуров. При этом, чем меньше поперечный размер контура, тем выше амплитуда полей напряжений в данной области материала. Анализируя электронно-микроскопические изображения структуры сварного шва, было замечено, что

наиболее узкие контуры формируются у межфазных границ включение / матрица (рис. 4.65).

Таковыми включениями, выявленными методами просвечивающей электронной микроскопии, могут являться частицы цементита, расположенные в объеме и на границах зерен феррита (рис. 4.65 а), и частицы силицида железа, имеющие округлую (сферическую) форму и расположенные в объеме зерен феррита (рис. 4.65 б). Следовательно, включения второй фазы, присутствующие в сварном шве, являются концентраторами напряжений и могут быть центрами зарождения микротрещин при механическом воздействии на материал.

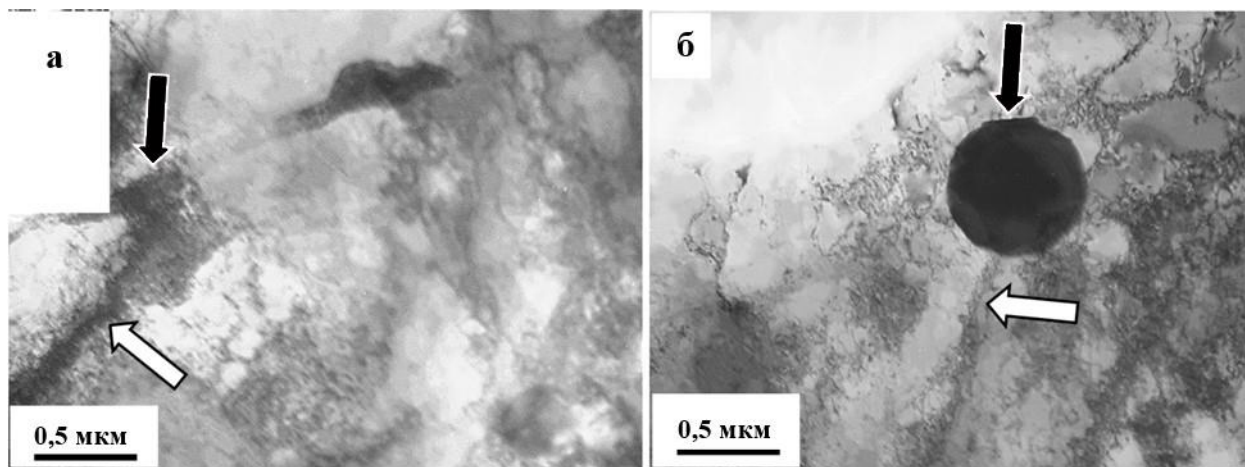


Рисунок 4.65 – Изгибные контуры экстинкции, присутствующие на электронно-микроскопических изображениях структуры сварного шва (контуры указаны светлыми стрелками, включения второй фазы – черными стрелками)

Электронно-микроскопические исследования металла сварного шва позволили привести количественный анализ характеристик структуры стали, результаты которого представлены в табл. 4.12. Определяли скалярную (ρ) и избыточную (ρ_{\pm}) плотность дислокаций, объемную долю цементита (Fe_3C); по известным соотношениям [262 – 264, 273] проводили оценку упрочнения металла вследствие присутствия дислокационной субструктуры и внутренних полей напряжений.

Таблица 4.12 – Результаты анализа дефектной субструктуры и фазового состава металла сварных швов

Параметры структуры	№ 1	№ 2
$\rho, 10^{10}, \text{см}^{-2}$	2,92	3,22
$\rho_{\pm}, 10^{10}, \text{см}^{-2}$	2,04	2,87
$\sigma_L, \text{МПа}$	340	360
$\sigma_{\delta}, \text{МПа}$	285	$335_{\text{пл}} + 130_{\text{упр}} = 465$
$\delta (\text{Fe}_3\text{C})$	0,97 % (0,41% - на границах, 0,56 % - внутри зерна)	0,30 % (0,20% - на границах, 0,10 % - внутри зерна)

Примечание: ρ - скалярная плотность дислокаций; ρ_{\pm} - избыточная плотность дислокаций; σ_L – вклад в упрочнение металла, обусловленный торможением подвижных дислокаций дислокациями «леса»; σ_{δ} – вклад в упрочнение металла, обусловленный внутренними полями напряжений; $\delta (\text{Fe}_3\text{C})$ – объемная доля частиц цементита

Анализируя результаты, приведенные в таблице 4.12, можно отметить, что в структуре металла сварного шва №1 объемная доля цементита выше, чем в металле сварного шва №2, что обусловлено, по всей видимости, более высоким уровнем легирования металла сварного шва №1. Скалярная и избыточная плотность дислокаций в структуре металла сварного шва №2 выше, чем в металле сварного шва №1. Более высокая скалярная и избыточная плотность дислокаций привела к более высокому значению вклада в упрочнение металла, обусловленного торможением подвижных дислокаций дислокациями «леса» (σ_L) и вклада в упрочнение металла, обусловленного внутренними полями напряжений сварного шва №2, относительно сварного шва №1. Последнее указывает на более высокий уровень внутренних напряжений в сварном шве №2 и, возможно, на более значительное количество концентраторов напряжений, которые могут приводить к охрупчиванию материала данного образца.

Методами современного физического материаловедения проведены исследования структурно-фазового состояния, дефектной субструктуры и поверхности разрушения сварных швов, сформированных с применением углеродсодержащей добавки (образец №1) и без нее (образец №2). Выявлено распределение частиц второй фазы и показано, что в металле сварного шва №1 они расположены хаотично, а в металле сварного шва №2 декорируют гра-

ницы зерен феррита. Проведен анализ поверхности разрушения металла сварных швов и выявлено наличие неметаллических включений, характерных преимущественно для металла сварного шва №2. Число микропор в изломе образца №1 в несколько раз превышает их число во втором образце; средние размеры микропор в изломе образца №1 в 1,8 раза меньше, чем в образце №2, последнее может указывать на снижение скорости диффузии газовых элементов при использовании углеродсодержащей добавки. Показано, что структура сварного шва №2 характеризуется более высокими значениями скалярной и избыточной плотности дислокаций, уровнем внутренних полей напряжений (относительно сварного шва №1) и, возможно, большим количеством концентраторов напряжений, которые могут приводить к охрупчиванию материала.

Выводы по Главе 4

1. Методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии выполнены исследования структурно-фазового состояния, дефектной субструктуры и поверхности разрушения металла наплавки и сварных швов из низкоуглеродистой стали, с углеродфторсодержащими добавками в порошковой проволоке (наплавка) и во флюсе (сварной шов). Анализ количественных параметров свидетельствует о положительном влиянии углеродфторсодержащих добавок на качество и свойства сварного шва и наплавленного металла.

2. Для металла наплавки, полученной с применением углеродфторсодержащей добавки, количество выявленных частиц второй (карбиды, сульфиды, оксиды и т.д.) размером 0,25 – 2,5 мкм, почти в 2 раза ниже, чем для обычной наплавки. Скалярная и избыточная плотность дислокаций в обычной наплавке выше, что обеспечивает более высокое значение вкладов в упрочнение металла.

3. Для металла сварных швов, изготовленных с использованием углеродфторсодержащей добавки, излом содержит микропоры, размеры которых в 1,8 раза меньше по сравнению с металлом обычных швов, в них значительно

меньше неметаллических включений и они менее хрупкие. Показано, что вклады в упрочнение металла, обусловлены торможением подвижных дислокаций дислокациями «леса» и внутренними полями напряжений, для швов, полученных с применением углеродсодержащих добавок ниже.

4. Выявлены закономерности влияния углеродфторсодержащей добавки во флюс из шлака силикомарганца на формирование структурно-фазового состояния, дислокационной субструктуры и поверхности разрушения электродуговых наплавов из низкоуглеродистой стали.

5. Анализ структуры изломов металла наплавов показал, что количество (на единицу площади поверхности излома) несплошностей, микро- и макропор в металле наплавки без углеродфторсодержащей добавки больше, чем в металле наплавки, содержащей такую добавку во флюс.

6. Проведено сравнение относительного содержания зерен перлита и феррита, величины скалярной и избыточной плотности дислокаций, амплитуды кривизны кручения кристаллической решетки в металле наплавов, полученных с углеродфторсодержащей добавкой во флюс и без нее, подтвердившее положительный эффект добавки на физико-механические свойства металла наплавов.

7. Результаты исследования структурно-фазового состояния, дефектной субструктуры и поверхности разрушения металла сварных швов и наплавленных слоев, выполненные с применением методов просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии хорошо согласуются с результатами исследований макро-, микроструктуры и свойств металла, полученными в главах 2 и 3 диссертации, дополняют их и объясняют физическую природу и механизмы формирования прочностных свойств, ударной вязкости, твердости и износостойкости.

ГЛАВА 5 ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ СВАРКИ И НАПЛАВКИ, С ПРИМЕНЕНИЕМ УГЛЕРОДФТОРСОДЕРЖАЩИХ ФЛЮСОВ И ПОРОШКОВЫХ ПРОВОЛОК, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИХ ПОЛУЧЕНИЕ СТАЛЬНЫХ СВАРНЫХ ШВОВ И ПОКРЫТИЙ С ОСОБЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

В главе представлены результаты разработки и практического апробирования физических основ промышленных технологий электродуговой сварки и наплавки, с применением углеродфторсодержащих порошковых проволок и флюсов, обеспечивающих получение стальных сварных швов и покрытий с особыми свойствами (повышенной ударной вязкости при низких температурах, твердости, износостойкости), на примере технологий сварки стальных резервуаров для нефтепродуктов в северном исполнении, наплавки деталей и изделий, металлургического и горно-шахтного оборудования, эксплуатируемых при высоких температурах и в условиях высокого абразивного износа [198, 211, 212, 216 – 218, 274 – 279, 280, 281].

5.1 Разработка физических основ промышленных технологий производства и применения флюсов на основе углеродфторсодержащих материалов для электродуговой сварки стальных резервуаров для нефтепродуктов в северном исполнении

На основе результатов исследования влияния углеродфторсодержащих материалов на макро-, микроструктуру и физико-механические свойства металла сварных швов, представленных в главе 3 диссертации, разработана и внедрена в производство в условиях АО «Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций» технология изготовления флюс-добавки ФД-УФС [55]. Технологическая схема изготовления флюс-добавки приведена на рис. 5.1.

Поставка материалов до участка изготовления осуществляется ж/д транспортом. Отгрузка материалов производится в емкости для хранения (1).

Входной контроль материалов производится отбором контрольных проб каждой поставленной партии. Химический состав связующего – жидкого стекла должен соответствовать ГОСТ 13078-81, наполнителя – пыли электрофильтров ТУ 5929-007-01395874-2015.

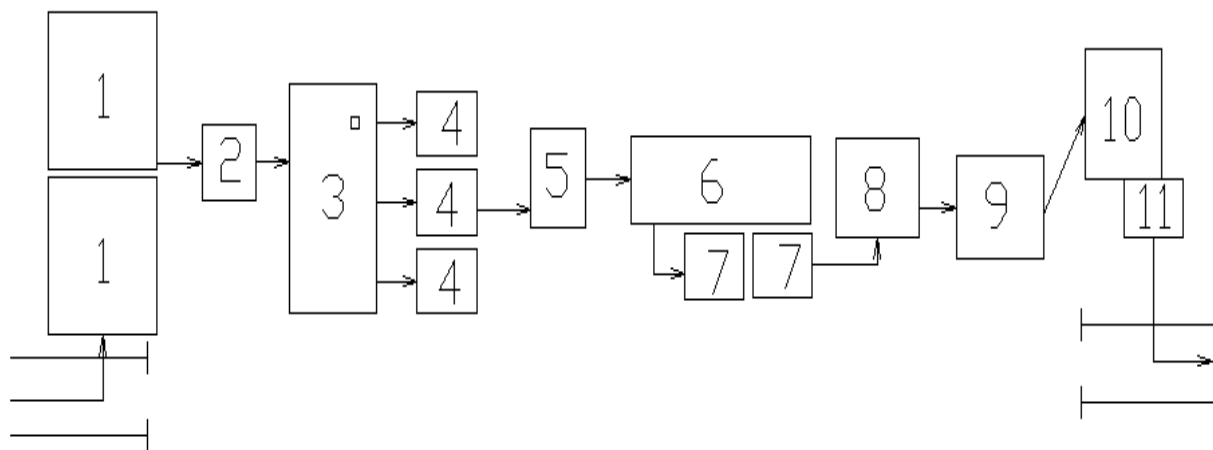


Рисунок 5.1 – Технологическая схема изготовления флюс-добавки ФД-УФС

Взвешивание пыли происходит на напольных весах ВТ-8908 (2) в количестве 25 кг. Затем пыль подается в емкость для смешения (3). Жидкое стекло из емкости для хранения (1) подается в емкость для смешения мелкокапельным путем в количестве 25 кг (количество жидкого стекла определяется по меткам на емкости хранения). Регулировка подачи осуществляется с помощью дозатора.

Компоненты смешиваются в течение 1 ч до образования однородной массы. Причем смешивание происходит в двух направлениях (емкость и мешалка двигаются разнонаправленно). Мешалка оснащена тремя винтами по всей высоте емкости.

После смешения, путем наклона емкости (3), смесь выкладывается на поддоны (4) слоем толщиной до 4 см. Поддоны помещаются на стеллажи (5) и смесь выдерживается в цеховых условиях при положительной температуре не менее 24 ч до полного затвердевания массы. Твердая масса дробится на вальцах ЛГВ (6) и просеивается через сита (7): ячейка 1×1 и ячейка 3×3. После отсева флюс прокаливается в электропечи СНО-6.12.4/10 (8) при температуре 250 – 350 °С в течение 60 мин.

Затем прокаленный флюс выкладывается на поддоне и помещается в стеллаж (9) для остывания в течение 1 – 2 ч. Остывший флюс помещается в контейнер для фасовки (10).

Фасовка осуществляется в пятислойные бумажные мешки (ГОСТ 2226-75). При наполнении мешка контроль наполняемой массы флюса осуществляется с помощью напольных весов (11).

Контроль готовой продукции выполняется отбором проб каждого пятого мешка. На изготовление углеродфторсодержащей флюс-добавки ФД-УФС разработаны и внедрены технические условия ТУ 5929-007-01395874-2015 и технологическая инструкция ТИ 25.000.180 [55].

В условиях АО «Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций» (в цехе рулонизируемых резервуарных металлоконструкций) разработана и внедрена технология сварки под углеродфторсодержащим флюсом полотнищ стенок резервуаров северного исполнения на стендах рулонирования. Технологическая схема производства представлена на рис. 5.2. [55].

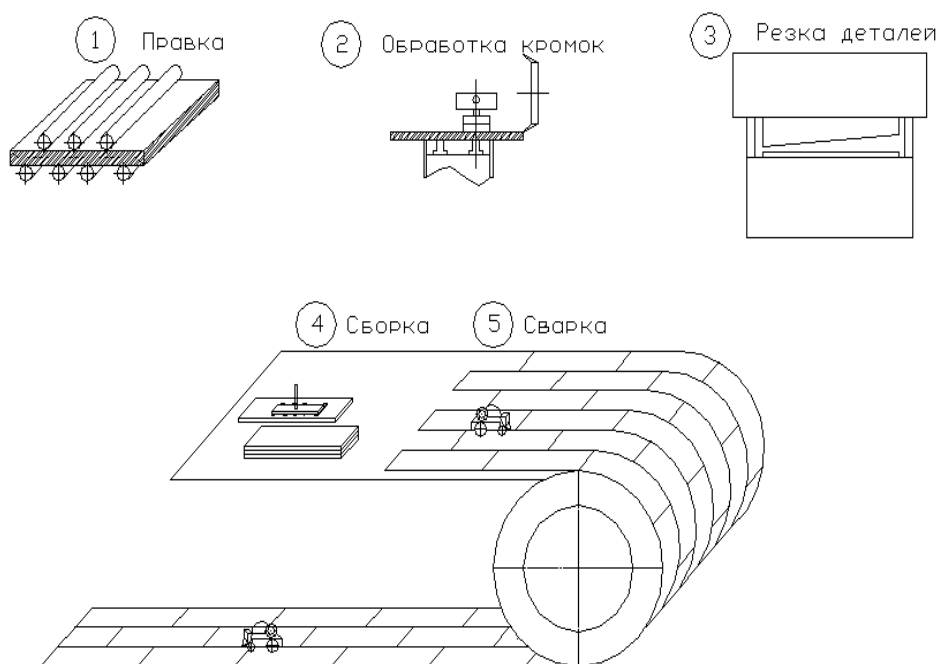


Рисунок 5.2 – Технологическая схема производства стенок резервуаров

Технология состоит из следующих операций:

1. Правка листового металлопроката на листопрямительной машине UBR 2532. Отклонение от плоскости (волнистость, прогиб) на длине 1 м не более 5 мм.

2. Обработка кромок листов на продольно-строгальном станке 7216 и торцефрезерном станке 6991С2. Шероховатость поверхности после фрезеровки должна быть Rz80. Режим резания: $V_{\text{подачи}} = 200 - 250$ мм/мин, $V_{\text{вращения фрезы}} = 235$ об/мин, глубина резания 5 мм.

3. Резка деталей на гильотинных ножницах НГ-16.

4. Сборка полотнища на стенде рулонирования с верхним сворачиванием (рисунок 5.3), листы раскладываются в определенном порядке (рис. 5.3). Прихватки накладываются протяженностью 50/500 мм: MAG 160, проволока FABSHIELD XLR, $d = 1,6$ мм, $I_{\text{св}} = 100$ А.

5. Сварка стали 09Г2С производится автоматическим способом под слоем флюса встык без разделки кромок трактором АСАW-1250, проволока Св-08ГА, под флюсом АН-348 с введением 6 % углеродфторсодержащей добавки (ФД-УФС), режимы сварки представлены в табл. 5.1, порядок выполнения сварных швов показан на рис. 5.4.

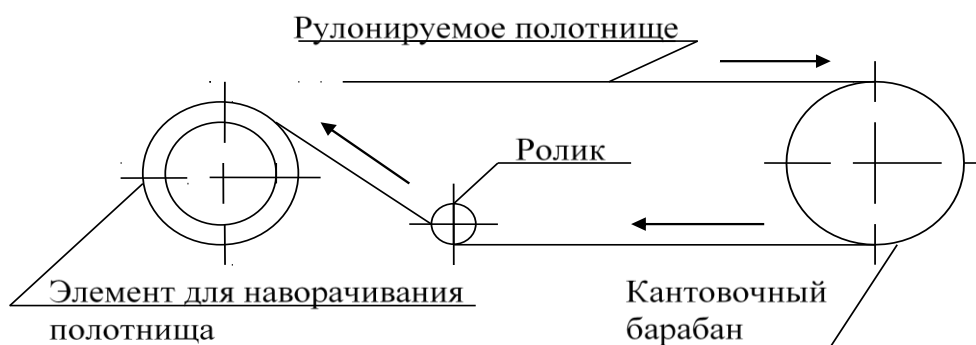
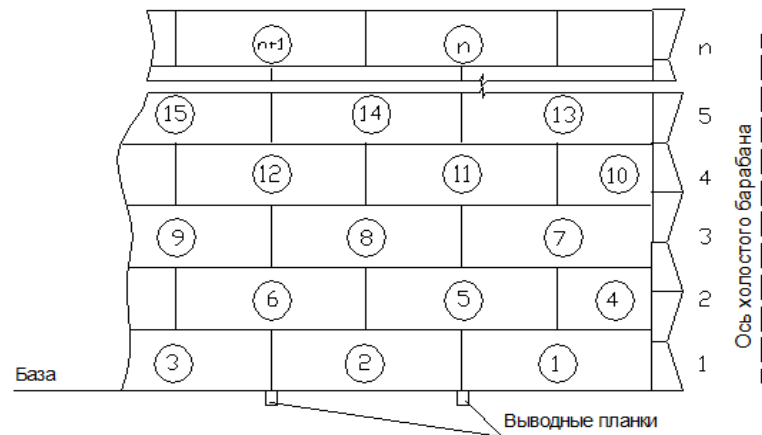


Рисунок 5.3 – Схема установки с верхним сворачиванием

По завершению сварки на верхнем ярусе производят проверку герметичности сварных швов вакуум вакуумным методом. Затем стенку протягивают через холостой барабан на нижний ярус. Сборочно-сварочные операции

выполняют в том же порядке и на том же оборудовании, что и на верхнем ярусе.



① ② ... ⑤ – порядок раскладки; 1, 2...n – номер пояса

Рисунок 5.4 – Порядок раскладки листов полотнища стенки резервуара

Таблица 5.1 – Режимы сварки стенок резервуаров

Положение при сварке	Толщина металла, мм	Диам. проволоки, мм	Род тока (полярность)	Сила тока, А	Напряжение, В	Скорость подачи, м/ч	Скорость сварки, м/ч	Погонная энергия, кДж/м
верхнее	8	4	=(+)	500-550	32-34	60-62	42-44	1200-1300
нижнее	8	4	=(+)	630-670	34-36	77-79	49-51	1400-1500
верхнее	12	4	=(+)	650-700	32-34	78-80	34-36	2000-2100
нижнее	12	4	=(+)	700-750	34-36	98-100	34-36	2200-2300
верхнее	16	4	=(+)	650-700	36-38	100-102	20,5-21,5	3700-3900
нижнее	16	4	=(+)	750-800	38-40	106-108	22-23	4200-4400

На нижнем ярусе производится вакуум-, ультразвуковой и рентгенографический контроль. После прохождения контроля качества полотнище стенки протягивается на намоточный барабан для дальнейшей транспортировки.

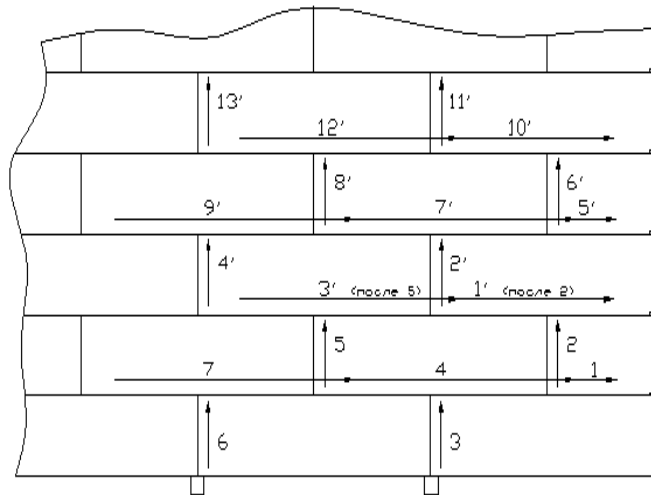


Рисунок 5.5 – Порядок выполнения сварных швов

На рисунке 5.6 представлены фотографии различных этапов технологии производства сварной металлоконструкции в условиях АО «Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций» по разработанной технологии.



Рисунок 5.6 – Различные этапы производства сварной металлоконструкции по разработанной технологии

Разработанные способ и технология сварки с применением флюс-добавки ФД-УФС, защищенные патентами РФ №№ 2484936 «Керамический флюс-добавка», 2564801 «Флюс-добавка» [140, 141], 2465108 «Способ сварки под флюсом», 2467853 «Керамический флюс-добавка» [282, 283] позволили значительно повысить качество, эксплуатационные свойства и снизить их себестоимость стальных металлоконструкций, в частности резервуаров северного исполнения [55]. Годовой экономический эффект от применения флюс-добавки ФД-УФС в условиях АО «Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций» составляет 2,17 млн. руб. (Приложение А).

5.2 Практическое применение флюсов на основе шлаков производства силикомарганца для электродуговой сварки и наплавки

На основе результатов исследований, представленных в разделе 2.5 диссертации разработаны и защищены патентами РФ №№ 2576717 «Флюс для сварки» [142], 2579412 «Флюс для сварки» [143], 2643027 «Флюс для механизированной сварки и наплавки сталей» [284] и 2643026 «Флюс для сварки» [285] составы флюсов, содержащих шлаки производства силикомарганца (ферросиликомарганца) и углеродфторсодержащий материал [200-205, 286 – 306].

Опытное производство сварочных флюсов из шлакового щебня ферросиликомарганца, как аналога-заменителя флюса марки АН-348 по ГОСТ Р 52222-2004, освоено на ООО «Регионстрой» в соответствии с разработанными техническими условиями ТУ 20.59.56.120-001-14796818-2020 «Флюс для наплавки марки НФП» (Приложение Б).

Применение разработанных флюсов в условиях АО «Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций» взамен флюса АН-348А при сварке и наплавке металлоизделий из низкоуглеродистой стали позволило получить годовой экономический эффект в размере 1,3 млн. руб. (Приложение В).

Разработанные на основе шлаков силикомарганца флюсы внедрены в производство в условиях ООО «ВЕСТ 2002» при восстановительной элект-

тродуговой наплавке рабочих поверхностей дробилок и шнеков. Стоимость экспериментального флюса ниже аналогов на 20 – 25 %. Это обеспечило снижение затрат на производство ремонтно-восстановительных работ по износостойкой наплавке (Приложение Г).

Флюсы на основе шлаков силикомарганца прошли практическую апробацию в условиях ООО «ЭлСиб». Они использованы при электродуговой наплавке при проведении ремонта валков и роликов рольгангов металлургического оборудования, колесных пар (рис. 5.7) кранов и электроталей на сварочных установках УМН-2М с использованием проволоки 08Г, 08ГС, 35ХГСА при режимах: сила тока 360 – 400 А, напряжение 42 – 58 В, скорость сварки 0,5 – 0,7 м /мин. Применение разработанных флюсов обеспечило повышение качества металла наплавливаемых деталей. Пористость и порообразование снижено с 0,6 – 1,4 % до 0,1 %, трещинообразование снижено с 0,78 до 0,001 %. Применение используемых сварочных флюсов позволило сократить затраты на материалы при электродуговой наплавке валков на 24 – 37,3 %, затраты на зачистку и исправление дефектов на 8 – 16 %. Экономия по сравнению с применением флюсов АН-348А, АН-67, АН-39С составила 38,44 руб./т флюса (Приложение Д).

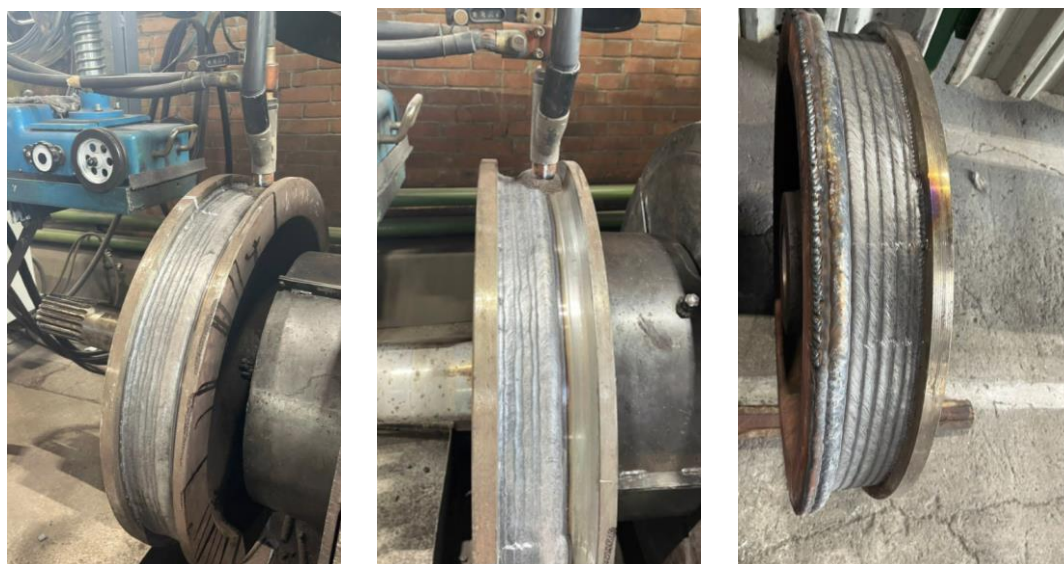


Рисунок 5.7 – Электродуговая наплавка при проведении ремонта колесных пар на сварочной установке УМН-2М с применением разработанных флюсов

5.3 Практическое применение углеродфторсодержащих порошковых проволок для электродуговой наплавки

На основе результатов исследований, представленных в главе 3 диссертации разработаны экспериментальные порошковые проволоки типа Нп-35В9Х3СФ и Нп-25Х5ФМС, содержащие в своем составе пыль газоочистки алюминиевого производства (углеродфторсодержащий материал). Порошковые проволоки использованы при осуществлении ремонтно-восстановительных работ (рис. 5.8) прокатных валков, эксплуатируемых в условиях повышенных температур и высокого абразивного износа на АО «ЕВРАЗ Западно-Сибирский металлургический комбинат». Электродуговую наплавку на поверхность изношенного валка осуществляли на установке УМН-2М при режиме: сила тока 360 – 400 А, напряжение 42 – 58 В, скорость сварки 0,5 – 0,7 м/мин. При использовании экспериментальных порошковых проволок трещинообразование металла снижено с 0,96 до 0,12 %, порообразование с 2,3 до 0,1 %. За счет снижения уровня брака затраты на проведение ремонтных работ сокращены на 18,69 руб. на тонну продукции (Приложение Е).



Рисунок 5.8 – Ремонтно-восстановительные работы прокатных валков с использованием экспериментальных порошковых проволок

В условиях ООО «Вест 2002» реализована технология наплавки износостойких рабочих поверхностей дробилок сортировочной фабрики Виноградовского угольного разреза КТК с применением порошковой проволоки системы Fe-C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo (типа А и В по классификации МИС) взамен порошковой проволоки фирмы DRATEC (Германия) марки DT-SG 600 F.

Многослойную наплавку стальных пластин производили порошковой проволокой диаметром 5 мм с предварительным подогревом пластин до 350 °С, и последующим (после наплавки) замедленным охлаждением под флюсом. Натурные испытания в условиях эксплуатации дробилки показали увеличение стойкости опытных пластин по сравнению с аналогичными, наплавленными проволокой DRATEC в 1,6 – 1,8 раза (Приложение Ж).

Результаты диссертационного исследования используются в ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет» в учебном процессе подготовки бакалавров, магистров, обучающихся по направлению 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» направленность (профиль) «Материаловедение и технология конструкционных и функциональных материалов», 22.03.02 «Металлургия», направленность (профиль) «Металлургия сварочного производства», 22.04.02 «Металлургия», а также аспирантов по специальности 03.06.01 Физика и астрономия, направленность (профиль) «Физика конденсированного состояния», 15.06.01 Машиностроение, направленность (профиль) «Сварка, родственные процессы и технологии» (Приложение З).

Выводы по Главе 5

1. Разработаны физические основы промышленных технологий электродуговой сварки и наплавки, с применением углеродфторсодержащих порошковых проволок и флюсов, обеспечивающие получение стальных сварных швов и наплавов с особыми свойствами (повышенной ударной вязкости при низких температурах, твердости, износостойкости).

2. Проведено практическое апробирование разработанных физических основ технологий и новых флюсовых материалов в условиях промышленных предприятий АО «Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций», ООО «ЭлСиб», ООО «Вест 2002» на примере технологий сварки стальных резервуаров для нефтепродуктов в северном исполнении, наплавки деталей и изделий, металлургического и горно-шахтного оборудования, эксплуатируемых при высоких температурах и в условиях высокого абразивного износа. Подтверждена экономическая эффективность применения новых флюсовых материалов. Долевой экономический эффект от внедрения изобретений составил 8,64 млн. рублей.

3. На АО «Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций» освоена технология производства нового материала – углеродфторсодержащей флюс-добавки ФД-УФС по техническим условиям ТУ 5929-007-01395874-2015. На ООО «Регионстрой» освоено производство новых флюсов для наплавки марки НФП в соответствии с разработанными техническими условиями ТУ 20.59.56.120-001-14796818-2020.

4. Результаты диссертационного исследования используются в ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет» в учебном процессе подготовки бакалавров, магистров, обучающихся по направлению 22.03.01 – «Материаловедение и технологии материалов» профиль «Наноматериалы и нанотехнологии», 22.03.02 – «Металлургия», профиль «Металлургия сварочного производства», 22.04.02 – «Металлургия», а также аспирантов по специальности 03.06.01 – Физика и астрономия, направленность (профиль) «Физика конденсированного состояния», 15.06.01 Машиностроение, направленность (профиль) «Сварка, родственные процессы и технологии».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация направлена на решение научной проблемы, имеющей важное хозяйственное значение – выявление физической природы и установление закономерностей формирования макро-, микроструктуры, структурно-фазовых состояний и свойств стальных сварных соединений и электродуговых покрытий, работающих в условиях высокого абразивного износа, низких и высоких температур, получаемых с применением углеродфторсодержащих материалов. В рамках проведенных теоретических и экспериментальных исследований получены следующие результаты и выводы:

8. Теоретически обосновано, что механизм и физическая природа влияния углеродфторсодержащих материалов на свойства металла сварных швов, наплавленных слоев и покрытий, полученных электродуговым способом, основаны на рафинирующем и газозащитном эффекте соединений фтора и углерода.

9. Установлены и научно обоснованы закономерности влияния химического состава углеродфторсодержащих флюсовых материалов на макро- и микроструктуру, предел прочности, предел текучести, относительное удлинение, ударную вязкость при отрицательных температурах и твердость стальных сварных швов и наплавленных слоев, полученных электродуговым способом. В результате проведенных исследований достигнуто повышение ударной вязкости при отрицательных температурах металла сварного соединения из стали 09Г2С КСУ⁻⁴⁰ на 40 – 80 % без роста концентрации углерода в сварном шве, исключительно посредством введения в состав флюсов до 6 % углеродфторсодержащих материалов.

10. Получены новые количественные данные, установлены механизмы упрочнения (формированием мартенситной структуры при самозакалке, твердорастворное, зернограничное, частицами вторых фаз), закономерности влияния химического состава электродуговых покрытий систем Fe-C-Si-Mn-

Cr-V-Mo, Fe-C-Si-Mn-Cr-W-V, Fe-C-Si-Mn-Cr-Mo-V, Fe-C-Si-Mn-Ni-Mo-W-V и Fe-C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo-V на их твердость и абразивную износостойкость. Определено, что вводимые в состав проволоки углерод, марганец, хром, молибден, никель, и в незначительной мере ванадий в исследуемых пределах одновременно повышают твердость наплавленного слоя и уменьшают скорость износа образцов. При этом низкая вязкость матрицы не позволяет удерживать на поверхности карбиды вольфрама, в результате чего износ осуществляется не по схеме равномерного истирания поверхности, а по схеме выкрашивания высокопрочных частиц карбидов из матрицы, в результате чего в матрице образуются дополнительные трещины, способствующие дополнительному износу матрицы. По результатам проведенного многофакторного корреляционного анализа определены зависимости твердости наплавленного слоя и его износостойкости от массовой доли элементов, входящих в состав порошковых проволок системы Fe-C-Si-Mn-Cr-Mo-Ni-V-Co. Полученные зависимости рекомендуются для прогнозирования твердости наплавленного слоя и его износостойкости при изменении химического состава наплавленного металла.

11. Впервые с использованием высокоинформативных методов современного физического материаловедения (сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия) проведены исследования структурно-фазового состояния, дислокационной субструктуры и морфологии поверхности разрушения сварных швов и наплавов из низкоуглеродистой стали, полученных с применением углеродфторсодержащих материалов, в результате которых установлено что: количество выявленных частиц второй (карбиды, сульфиды, оксиды и т.д.) размером 0,25-2,5 мкм, почти в 2 раза ниже, чем для обычной (без использования углеродфторсодержащих материалов) наплавки; скалярная и избыточная плотность дислокаций в обычной наплавке выше, что обеспечивает более высокое значение вкладов в упрочнение металла; излом содержит микропоры, размеры которых в 1,8 раза меньше по сравнению с металлом сварных швов, выполненных без использования углеродфторсодержащих ма-

териалов, в них значительно меньше неметаллических включений и они менее хрупкие; вклады в упрочнение металла, обусловлены торможением подвижных дислокаций дислокациями «леса» и внутренними полями напряжений, для металла швов, полученных с применением углеродфторсодержащих добавок ниже; количество (на единицу площади поверхности излома) несплошностей, микро- и макропор значительно меньше, чем в изломах металла обычной наплавки; сравнительный анализ относительного содержания зерен перлита и феррита, величины скалярной и избыточной плотности дислокаций, амплитуды кривизны кручения кристаллической решетки стальных наплавов, подтверждает положительное влияние углеродфторсодержащих материалов на комплекс физико-механических свойств металла.

12. Разработаны физические основы промышленных технологий электродуговой сварки и наплавки, с применением углеродфторсодержащих материалов, на основе которых созданы новые: технологии сварки резервуаров для нефтепродуктов в северном исполнении (патенты РФ №№ 2465108, 2467853); углеродфторсодержащие флюсы для сварки и наплавки (патенты РФ №№ 2484936, 2564801, 2623982, 2625509, 2576717, 2579412, 2643027, 2643026, 2566235, 2566236, 2625153, 2492983); порошковые проволоки для наплавки изделий, эксплуатируемых при высоких температурах и в условиях высокого абразивного износа (патенты РФ №№ 2623981, 2579328, 2661126); наплавочные проволоки на основе принципов прямого легирования (патент РФ №2681052); наплавочные проволоки для ремонта горношахтного оборудования (патенты РФ №№ 2632505, 2641590).

13. Результаты разработки основ промышленных технологий апробированы и внедрены в условиях производств АО «НЗРМК», ООО «Элсиб», ООО «Вест-2002». Долевой экономический эффект от внедрения изобретений составил 8,64 млн. рублей.

14. Результаты диссертационного исследования внедрены в учебный процесс в ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет» и используются при подготовке бакалавров, магистров, обучающихся по

направлению 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» направленность (профиль) «Материаловедение и технология конструктивных и функциональных материалов», 22.03.02 «Металлургия», направленность (профиль) «Металлургия сварочного производства», 22.04.02 «Металлургия», а также аспирантов по специальности 03.06.01 Физика и астрономия, направленность (профиль) «Физика конденсированного состояния», 15.06.01 Машиностроение, направленность (профиль) «Сварка, родственные процессы и технологии»

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буряковский, Ю. Патон Евгений Оскарович. Воспоминания. Литературная запись / Ю. Буряковский. – Москва : Молодая гвардия, 1958. – 365 с.
2. Шалимов, М. П. История сварки. Дуговая сварка покрытыми электродами / М. П. Шалимов, В. И. Панов // Сварка вчера, сегодня, завтра. –URL: <http://www.svarkainfo.ru/rus/lib/history/h3/> (дата обращения: 05.05.2022).
3. Никитин, В. П. Русское изобретение – электрическая дуговая сварка / В. П. Никитин. – Москва : Издательство АН СССР, 1952. – 232 с.
4. Авторское свидетельство № 10578 СССР, класс 21h, 29. Способ дуговой электрической сварки меди : № 22693 : заявлено 28.12.1927 : опубликовано 31.07.29 / Дульчевский Д. А. ; заявитель: Дульчевский Д. А. – 4 с.
5. Патон, Е. О. О первенстве Советской науки и техники в области сварки под флюсом / Е. О. Патон. – Киев : Издательство АН УССР, 1951. – 32 с.
6. Патон, Е. О. Скоростная автоматическая сварка под слоем флюса / Е. О. Патон. – Свердловск : Машгиз, 1942. – 208 с.
7. Using a new general-purpose ceramic flux SFM-101 in welding of beams / Yu. S. Volobuev, O. S. Volobuev, A. G. Parkhomenko, E. I. Dobrozhela, O. S. Klimenchuk // Welding International. – 2012. – Vol. 26, № 8. – P. 649–653.
8. Golovko, V. V. Special features of agglomerated (ceramic) fluxes in welding / V. V. Golovko, N. N. Potapov // Welding International. – 2011. – Vol. 25, № 11. – P. 889–893.
9. Kurlanov, S. A. Relationship of physical and welding-technological properties of fluxes for welding low-alloy steels / S. A. Kurlanov, N. N. Potapov, O. B. Natapov // Welding International. – 1993. – Vol. 7, № 1. – P. 65–68.
10. Pavlov, I. V. Regulating generation of CO by varying the composition of ceramic fluxes / I. V. Pavlov, K. A. Oleinichenko // Welding International. – 1995. – Vol. 10, № 4. – P. 329–332.

11. Study of the relationship between the composition of a fused flux and its structure and properties / Amado Cruz Crespo, Rafael Quintana Puchol, Lorenzo Perdomo González, Carlos R. Gómez Pérez, Gilma Castellanos, Eduardo Díaz Cedré, Tamara Ortiz // *Welding International*. – 2009. – Vol. 23, № 2. – P. 120–131.
12. The influence of the air occluded in the deposition layer of flux during automatic welding: a technological aspect to consider in the quality of the bead / Rafael Quintana Puchol, Jeily Rodríguez Blanco, Lorenzo Perdomo Gonzalez, Gilma Castellanos Hernández, Carlos Rene Gómez Pérez // *Welding International*. – 2009. – Vol. 23, № 2. – P. 132–140.
13. Obtaining a submerged arc welding flux of the $\text{MnO-SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ system by fusion / A. C. Crespo, R. Q. Puchol, L. P. Gonzalez, L. G. Sanchez, C. R. Gomez Perez, E. D. Cedre, T. O. Mendez, J. A. Pozol // *Welding International*. – 2007. – Vol. 21, № 7. – P. 502–511.
14. Sakaguchi, S. Behavior of molten metal and optimum welding conditions for high heat input submerged arc welding with flux containing iron powder / S. Sakaguchi, T. Yamaguchi, Y. Nakano // *Welding International*. – 2009. – Vol. 10, № 4. – P. 282–287.
15. Winiowski, A. New fluxes for brazing stainless steel and titanium and its alloys / A. Winiowski, D. Majewski // *Welding International*. – 2014. – Vol. 28, № 1. – P. 1–4.
16. Сварочные материалы для дуговой сварки : справочник. В 2-х томах. Т. 1. Защитные газы и сварочные флюсы : справочное пособие / Н. Н. Потапов, Б. П. Конищев, С. А. Курланов [и др.] ; редактор Н. Н. Потапов. – Москва : Машиностроение, 1989. – 544 с.
17. Особенности разработки и производства малогабаритного сварочного оборудования для выполнения сварочно-монтажных и ремонтных работ в условиях низких климатических температур / Ю. Н. Сараев, В. А. Лебедев, О. М. Гладышев, С. В. Федюкин // *Вопросы материаловедения*. – 2015. – № 1 – С. 289–292.

18. Сараев, Ю. Н. Адаптивные импульсно–дуговые методы механизированной сварки при строительстве магистральных трубопроводов / Ю. Н. Сараев // Сварочное производство. – 2002. – № 1 – С. 4–11.
19. Сараев, Ю. Н. Опыт разработки и практического применения адаптивных импульсно-дуговых методов сварки для строительства и ремонта магистральных трубопроводов / Ю. Н. Сараев // Вопросы материаловедения. – 2015. – № 1. – С. 210–218.
20. Повышение механических свойств и структура неразъемных соединений труб нефте- и газопроводов из низколегированных марганцевых сталей после сварки в импульсном режиме / Ю. Н. Сараев, В. П. Безбородов, А. В. Тютев [и др.] // Технология машиностроения. – 2003. – № 6. – С. 41–44.
21. Модифицирование структуры металла при адаптивных импульсных технологиях наплавки и направленном легировании / Ю. Н. Сараев, И. М. Полетика, М. В. Перовская [и др.] // Технология машиностроения. – 2005. – № 4. – С. 18–22.
22. Влияние технологических режимов сварки на физико-механические характеристики металла различных зон сварных соединений низколегированной стали / Э. С. Горкунов, Ю. Н. Сараев, С. М. Задворкин [и др.] // Вопросы материаловедения. – 2015. – № 1. – С. 120–126.
23. Управление структурой и свойствами сварных соединений технических систем ответственного назначения методами адаптивной импульсно-дуговой сварки / Ю. Н. Сараев, В. П. Безбородов, А. А. Григорьева [и др.] // Вопросы материаловедения. – 2015. – № 1. – С. 127–132.
24. Подгаецкий, В. В. Флюсы для автоматической и полуавтоматической сварки / В. В. Подгаецкий, Д. М. Рабкин. – Киев : Издательство АН УССР, 1954. – 56 с.
25. Жуховицкий, А. А. Физическая химия : учебник для вузов / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. – 5-е издание, стереотипное. – Москва : Металлургия, 2001. – 678 с.

26. Подгаецкий, В. В. Сварочные флюсы : учебник / В. В. Подгаецкий, И. И. Люборец. – Киев : Техника, 1984. – 167 с.
27. Кузьменко, В. Г. Особенности плавления и отвердевания флюса при дуговой сварке / В. Г. Кузьменко // Сварочное производство. – 1999. – № 10. – С. 16–22.
28. Багрянский, К. В. Теория сварочных процессов / К. В. Багрянский, З. А. Добротина, К. К. Хренов. – Киев : Вища школа, 1976. – 559 с.
29. Теория сварочных процессов : учебник для вузов по специальности «Оборудование и технология сварочного производства» / В. Н. Волченко В. М. Ямпольский, В. А. Винокуров [и др.] ; под редакцией В. В. Фролова. – Москва : Высшая школа, 1988. – 559 с.
30. Петров, Г. Л. Теория сварочных процессов (с основами физической химии) : учебник для вузов / Г. Л. Петров, А. С. Тумарев. – 2-е издание, переработанное. – Москва : Высшая школа, 1977. – 559 с.
31. Теория сварочных процессов : учебное издание / А. В. Коновалов, А. С. Куркин, Э. Л. Макаров Э.Л. [и др.] ; под редакцией В. М. Неровного. – Москва : МГТУ им. Баумана, 2007. – 559 с.
32. Старк, Б. В. Адсорбционные явления на поверхности жидкой стали / Б. В. Старк, С. И. Филиппов // Известия АН СССР. Отделение технических наук. – 1949. – № 3. – С. 413–420.
33. Куприянов, А. А. Поверхностное напряжение и структурные превращения в железоуглеродистых расплавах / А. А. Куприянов, С. И. Филиппов // Известия вузов. Черная металлургия. – 1968. – № 11. – С. 16–20.
34. Казаков, А. А. Кислород в жидкой стали / А. Казаков. – Москва : Металлургия, 1972. – 200 с.
35. Фува, Т. Равновесие углерод-кислород в жидком железе / Т. Фува, Дж. Чипман // Проблемы современной металлургии. – 1961. – № 3. – С. 3–11.
36. Есин, О. А. Физическая химия пирометаллургических процессов. В 2-х частях. Ч. 2. Взаимодействия с участием расплавов / О. А. Есин, П. В.

- Гельд. – 2-е издание, исправленное и дополненное. – Москва : Металлургия, 1966. – 703 с.
37. Явойский, В. И. Теория процессов производства стали / В. И. Явойский. – 2-е издание, исправленное и дополненное. – Москва : Металлургиздат, 1967. – 792 с.
38. Самарин, А. М. Физико-химические основы раскисления стали / А. М. Самарин. – Москва : Издательство АН СССР, 1956. – 160 с.
39. Производство стали в основной мартеновской печи / перевод с английского В. К. Половко, В. В. Ховрина ; под редакцией М. Н. Королева. – 2-е издание, пересмотренное и расширенное. – Москва : Металлургиздат, 1959. – 708 с.
40. Крамаров, А. Д. Производство стали в электропечах [Текст] : учебник для вузов / А. Д. Крамаров. – 3-е изд., перераб. – Москва : Металлургиздат, 1969. – 350 с.
41. Материаловедение : учебник для вузов / Б. Н. Арзамасов, В. И. Макарова, Г. Г. Мухин [и др.] ; под общей редакцией Б. Н. Арзамасов, Г. Г. Мухин. – 3-е издание, переработанное и дополненное. – Москва : Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2001. – 646 с.
42. Червяков, А. Н. Металлографическое определение включений в стали / А. Н. Червяков ; под редакцией И. Л. Миркина. – Москва : Металлургиздат, 1953. – 160 с.
43. Крамаров, А. Д. Исследование реакций железа и марганца с кремнеземом в килом тигле / А. Д. Крамаров, С. Я. Резникова // Сталь. – 1949. – № 9. – С.775–782.
44. Явойский, В. И. Газы и включения в стальном слитке / В. И. Явойский. – Москва : Металлургиздат, 1955. – 248 с.
45. Левин, С. Л. Очищение металла от включений в сталеразливочных ковшах различной емкости / С. Л. Левин // Научные труды Днепропетровского металлургического института. – Днепропетровск, 1949. – Вып. XIX. Производство стали. – С. 232–238.

46. Трубин, К. Г. Основные проблемы качества стального слитка / К. Г. Трубин. – Свердловск ; Москва : Metallurgizdat, 1943. – 77 с.
47. Думанский, А. В. Учение о коллоидах / А. В. Думанский. – Москва : Госхимиздат, 1948. – 415 с.
48. Соколов, В. Е. К вопросу раскисления низкоуглеродистой стали / В. Е. Соколов, И. В. Умрихин // Труды IV конференции по физико-химическим основам производства стали. – Москва : Издательство АН СССР, 1960. – С. 213–325.
49. Явойский, В. И. Газы в ваннах сталеплавильных печей / В. И. Явойский. – Свердловск ; Москва : Metallurgizdat, 1952. – 245 с.
50. Походня, И. К. Металлургия дуговой сварки конструкционных сталей и сварочные материалы / И. К. Походня // Автоматическая сварка. – 2007. – № 12. – С. 21–26.
51. Патон, Б. Е. Технология электрической сварки металлов и сплавов плавлением / Б. Е. Патон. – Москва : Машиностроение, 1974. – 768 с.
52. Грабин, В. Ф. Влияние распределения марганца между структурными составляющими на свойства металла низколегированных швов / В. Ф. Грабин, В. В. Головкин // Автоматическая сварка. – 2007. – № 12. – С. 21–26.
53. Головкин, В. В. Моделирование состава неметаллических включений в металле сварных швов высокопрочных низколегированных сталей / В. В. Головкин // Автоматическая сварка. – 2001. – № 5. – С. 3–7.
54. Исследование влияния неметаллических включений на вязкость металла шва хладостойких сталей при низких температурах / А. С. Орыщенко, А. В. Пименов, С. И. Шекин, М. Г. Шарапов // Сварочное производство. – 2012. – № 8. – С. 6–11.
55. Крюков, Р. Е. Обоснование применения углеродфторсодержащей флюсовой добавки при сварке стальных металлоконструкций, эксплуатируемых при отрицательных температурах : специальность 05.02.10 «Сварка, родственные процессы и технологии» : диссертация на соискание ученой

степени кандидата технических наук / Крюков Роман Евгеньевич. – Новокузнецк, 2015. – 152 с.

56. Головкин, В. В. Пути снижения содержания водорода в металле сварных соединений низколегированных сталей при сварке под флюсом / В. В. Головкин // Автоматическая сварка. – 2006. – № 2. – С. 37–40.
57. Лакомский, В. И. Плазменно-дуговой переплав / В. И. Лакомский ; под редакцией Б. Е. Патона. – Киев : Техника, 1974. – 335 с.
58. Павлов, П. Н. Основы инженерного расчета элементов машин на усталостную и длительную прочность / П. Н. Павлов. – Ленинград : Машиностроение, 1988. – 209 с.
59. Попов, А. А. Изотермические и термокинетические диаграммы распада переохлажденного аустенита / А. А. Попов, Л. Е. Попова. – Москва : Металлургия, 1965. – 495с.
60. Гуляев, А. П. Металловедение : учебник для вузов / А. П. Гуляев. – 6-е издание, переработанное и дополненное. – Москва : Металлургия, 1986. – 544 с.
61. Полухин, В. П. Составной рабочий инструмент прокатных станов / В. П. Полухин, П. И. Полухин, В. А. Николаев. – Москва : Металлургия, 1977. – 88 с.
62. Будагьянц, Н. А. Литые прокатные валки / Н. А. Будагьянц, В. Е. Карский. – Москва : Металлургия, 1983. – 540 с.
63. Полухин, В. П. Надежность и долговечность валков холодной прокатки / В. П. Полухин, В. А. Николаев, П. Г. Шульман. – Москва : Металлургия, 1979. – 503 с.
64. Фрумин, И. И. Автоматическая электродуговая наплавка / И. И. Фрумин. – Харьков : Металлургия, 1961. – 421 с.
65. Юзвенко, Ю. А. Наплавка / Ю. А. Юзвенко. – Киев : Наукова думка, 1976. – 70 с.

66. Износостойкие наплавочные материалы на основе тугоплавких соединений : сборник статей / под редакцией Г. В. Самсонов. – Киев : Наукова думка, 1977. – 132 с.
67. Шехтер, С. Я. Наплавка металлов / С. Я. Шехтер, А. М. Резницкий. – Москва : Машиностроение, 1982. – 71 с.
68. Хасуи, А. Наплавка и напыление / А. Хасуи. – Москва : Машиностроение, 1995. – 240 с.
69. Кащенко, Ф. Д. Особенности наплавки прокатных валков из заэвтектидных сталей / Ф. Д. Кащенко // Новые процессы наплавки. Свойства наплавленного металла : сборник статей / Институт электросварки им. Е. О. Патона. – Киев, 1984. – С. 41–44.
70. Ветер, В. В. Выбор и разработка наплавочных материалов для восстановления опорных валков чистовых клетей / В. В. Ветер // Оборудование и материалы для наплавки : сборник статей / Институт электросварки им. Е. О. Патона. – Киев, 1990. – С. 50–55.
71. Гулаков, С. В. Наплавка под флюсом ленточным электродом / С. В. Гулаков, В. Н. Матвиенко, Б. И. Носовский. – Мариуполь : ПГТУ, 2006. – 136 с.
72. Кондратьев, И. А. Дуговая и электрошлаковая наплавка валков прокатных станов [Текст] / И. А. Кондратьев, И. А. Рябцев, Ю. М. Кусков // Ремонт, восстановление, модернизация. – 2005. – № 4. – С. 14–17.
73. Бердышев, В. Ф. Дефекты, возникающие при производстве прокатных валков и методы их устранения / В. Ф. Бердышев, Д. В. Кугучев // Известия вузов. Черная металлургия. – 2003. – № 1. – С. 48–52.
74. Разработка и освоение технологии наплавки валков / В. С. Бойко, В. В. Климанчук, А. Н. Лукьянчиков [и др.] // Сталь. – 2007. – № 1. – С. 56–57.
75. Упрочнение калибров валков рельсобалочного стана методом электродуговой наплавки под слоем флюса / В. В. Коротков, И. Д. Михайлов, А. И. Трайно, О. В. Тяпаев // Труды седьмого конгресса прокатчиков / ЦНИИЧермет. – Москва, – 2007. – Т. 1. – С. 419–422.

76. Волошин, А. И. Инновационные валки из хромистой стали / А. И. Волошин // Труды седьмого конгресса прокатчиков / ЦНИИЧермет. – Москва, 2007. – Т. 2. – С. 516–518.
77. Восстановление изношенных трещин прокатных валков в условиях ремонтного производства / В. В. Ветер, В. П. Меринов, Е. С. Кирилов, А. Ю. Медведев // Сталь. – 2003. – № 9. – С. 63–64.
78. Ордин, В. В. Технология ремонта валков прокатных станов / В. В. Ордин // Труды второго конгресса прокатчиков. – Москва, 1998. – С. 347–350.
79. Кальянов, В. Н. Повышение долговечности прокатных валков наплавкой экономнолегированной сталью / В. Н. Кальянов, А. В. Новицкая // Сварочное производство. – 1997. – № 10. – С. 23–27.
80. Гурьянов, А. Н. Восстановление электродуговой наплавкой прокатных валков станов горячей прокатки [Текст] / А. Н. Гурьянов, А. И. Трайно, О. В. Тяпаев // Труды шестого конгресса прокатчиков. – Москва : ЦНИИЧермет. – 2005. – Т. 1. – С. 514–517.
81. Матвиенко, В. Н. Упрочнение прокатных валков наплавкой легированным ленточным электродом под керамическим флюсом / В. Н. Матвиенко, Л. К. Лещинский, К. К. Степнов // Сварочное производство. – 2013. – № 1. – С. 26–30.
82. Волосов, Н. А. Автоматическая наплавка под флюсом рабочих валков горячей прокатки экономнолегированной проволокой / Н. А. Волосов // Ремонт, восстановление, модернизация. – 2003. – № 3. – С. 16–17.
83. Легирование наплавленной быстрорежущей стали Р2М8Ю азотом при плазменной наплавке порошковой проволокой / В. Ф. Игушев, В. А. Терентьев, Г. Н. Вострецов [и др.] // Автоматическая сварка. – 1990. – № 4. – С. 71–72.
84. Быстров, В.А. Основы электрошлаковых технологий упрочнения композиционными сплавами деталей, работающих при высокотемпературном износе : специальность 05.03.06 : «Технология и машины сварочного

- производства» : диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Быстров Валерий Александрович. – Барнаул, 2003. – 337 с.
85. Тененбаум, М. М. Износостойкость конструкционных материалов и деталей машин при абразивном изнашивании / М. М. Тененбаум. – Москва : Машиностроение, 1965. – 331 с.
86. Тененбаум, М. М. Сопротивление абразивному изнашиванию / М. М. Тененбаум. – Москва : Машиностроение, 1976. – 271 с.
87. Тылкин, М. А. Прочность и износостойкость деталей металлургического оборудования / М. А. Тылкин. – Москва : Металлургия, 1965. – 347 с.
88. Тылкин, М. А. Повышение долговечности деталей металлургического оборудования / М. А. Тылкин. – Москва : Металлургия, 1971. – 608 с.
89. Сапрыкин, Е. В. Производство и эксплуатация прокатных валков в условиях ОАО «ЗСМК» / Е. В. Сапрыкин, В. В. Саломакин // Металлургия 21 века : сборник трудов 1 международной конференции молодых специалистов / ВНИИметмаш. – Москва, 2005. – С.167–175.
90. Тылкин, М. А. Температура и напряжения в деталях металлургического оборудования / М. А. Тылкин, Н. И. Яловой. – Москва : Высшая школа, 1970. – 428 с.
91. Данильченко, Б. В. Выбор износостойкого наплавленного металла для работы в условиях абразивного износа / Б. В. Данильченко // Сварочное производство. – 1992. – № 5. – С. 31–33.
92. Феоктистов, А. В. Модифицирование белых износостойких чугунов бором / А. В. Феоктистов, И. Ф. Селянин, В. А. Быстров // Известия вузов. Черная металлургия. – 2001. – № 10. – С. 62–63.
93. Ефимов, В. А. Разливка и кристаллизация стали / В. А. Ефимов. – Москва : Металлургия, 1976. – 552 с.
94. Термическая обработка стальных валков холодной прокатки / А. А. Полушин, С. В. Каманцев, В. И. Грызунов, М. Ю. Минаков // Материаловедение и термическая обработка металлов. – 2011. – № 5 (671). – С. 25–29.

95. Эрдман, Ф. Влияние избыточных карбидов на прочность горячекатаных валков из стали типа быстрорежущей / Ф. Эрдман, Ж.-П. Брайер, Ж. Леконт-Бекер // Сталь. – 2006. – № 9. – С. 87–92.
96. Новые наплавочные участки для восстановления крупных и уникальных прокатных валков / Л. К. Лещинский, В. Н. Матвиенко, В. И. Щетинина, К. К. Степнов, А. И. Олдаковский, Н. Г. Заварика, В. П. Иванов, В. Г. Бендрик // Автоматическая сварка. – 1996. – № 8 (521). – С. 58–59.
97. Малушин, Н. Н. Повышение качества и долговечности наплавленных прокатных валков путем регулирования напряженного состояния в процессе их изготовления и эксплуатации / Н. Н. Малушин, Т. Г. Вострецова // Заготовительное производство в машиностроении. – 2012. – № 12. – С. 12–17.
98. Плазменное поверхностное упрочнение прокатных валков / А. Б. Юрьев, В. Н. Юрченко, А. И. Погорелов, М. В. Никиташев, В. А. Сапрыкин, В. А. Швецов, С. А. Дубинин, В. В. Саломыкин, В. П. Симаков // Metallurg. – 2004. – № 8. – С. 5–6.
99. Формирование и эволюция наноструктуры при плазменном упрочнении чугуновых валков и эксплуатации / О. Ю. Ефимов, Ю. Ф. Иванов, А. Б. Юрьев, В. Е. Громов, С. В. Коновалов // Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2009. – № 1. – С. 101–107.
100. Кафиев, И. Р. Механизм износа наплавленных покрытий из твердосплавных композиционных материалов / И. Р. Кафиев, П. С. Романов, И. П. Романова // Вестник БГАУ=Vestnik BSAU. – 2015. – № 1. – С. 90–91.
101. Гринберг, Н. А. Исследование и разработка наплавочных сплавов для условий абразивного изнашивания и технологии их наплавки : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Н. А. Гринберг ; Институт электросварки. – Киев, 1982. – 426 с.
102. Львов, П. И. Износостойкость деталей строительных и дорожных машин / П. И. Львов. – Москва : Машгиз, 1962. – 230 с.

103. Поляченко, А. В. Увеличение долговечности восстанавливаемых деталей контактной приваркой износостойких покрытий в условиях сельскохозяйственных ремонтных предприятий : специальность 05.20.03 «Эксплуатация и ремонт сельскохозяйственных машин и орудий» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Поляченко Анатолий Васильевич. – Москва, 1984. – 467 с.
104. Шагарова, О. Н. Характеристика структуры металлической матрицы и износостойкость поверхностей при микроударном воздействии / О. Н. Шагарова // Горный информационно-аналитический бюллетень. Горная книга (научно-технический журнал). – 2006. – № 4. – С. 230–235.
105. Фомин, В. В. Гидроэрозия металлов / В. В. Фомин. – Москва : Машиностроение, 1977. – 311 с.
106. Knapp, R. N. Recent Invesligatios of Cavitation and cavitation Damage / R. N. Knapp // Transaction of the A.S.M.E. – 1954. – Vol. 76. – P 41–48.
107. Нотт, Дж. Ф. Основы механики разрушения / Дж. Ф. Нотт ; перевод с английского Д. В. Лаптева ; под редакцией В. Г. Кудряшова. – Москва : Металлургия, 1978. – 257 с.
108. Фомин, В. В. Сопротивляемость перлитных сталей гидроэрозионному разрушению / В. В. Фомин, А. А. Маринин // Сборник статей Мурманского областного НТО. – Москва : Пищевая промышленность, 1968. – Вып. VII. – С. 58–64.
109. Химическая энциклопедия. В 5 т. Т.2 / главный редактор И. Л. Кнунянц. – Москва : Советская энциклопедия, 1990. – 672 с.
110. Попов, В. С. Износостойкость сталей и сплавов / В. С. Попов, И. Н. Брыков. – Запорожье : ИПК Запорожье, 1996. – 180 с.
111. Филиппов, М. А. Стали с метастабильным аустенитом / М. А. Филиппов, В. С. Литвинов, Ю. Р. Немировский. – Москва : Металлургия, 1988. – 256 с.

112. Малинов, Л. С. Ресурсосберегающие экономнолегированные сплавы и упрочняющие технологии, обеспечивающие эффект самозакалки / Л. С. Малинов, В. Л. Малинов. – Мариуполь : Рената, 2009. – 568 с.
113. Чейлях, А. П. Экономнолегированные метастабильные сплавы и упрочняющие технологии / А. П. Чейлях. – Харьков : Издательство ННЦ ХФТИ, 2003. – 212 с.
114. Ивакин, В. Л. Новая технология повышения качества металлов и сплавов барийстронциевым карбонатом / В. Л. Ивакин, С. С. Черняк, Д. Ю. Пимнев. – Иркутск : Издательство Иркутского госуниверситета, 2004. – 123 с.
115. Модифицирование стали барием и стронцием / И. Д. Рожихина, О. И. Нохрина, В. И. Дмитриенко, М. А. Платонов // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 2015. – Т. 58, № 15. – С. 871–875.
116. Использование барий-стронциевого карбонатита при сварке и наплавке под флюсом горно-шахтных машин / Р. Е. Крюков, Н. А. Козырев, А. А. Усольцев, У. И. Липатова // Научно-технические технологии разработки и использования минеральных ресурсов. – 2017. – № 3. – С. 236–241.
117. Использование барий-стронциевого карбонатита при сварке под флюсом / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, А. А. Усольцев, У. И. Липатова // Сварочное производство. – 2017. – № 6. – С. 11–16.
118. Разработка новых сварочных флюсов и флюс-добавок для сварки и наплавки стали с использованием отходов металлургического производства. Сообщение 3. Флюс-добавки для сварочных флюсов, содержащих барий стронциевый карбонатит / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, Н. Е. Крюков, И. Н. Ковальский, О. Е. Козырева // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2017. – Вып. 6 (1410). – С. 95–98.
119. Kryukov, R. E. Use of barium-strontium carbonatite for flux welding and surfacing of mining machines / R. E. Kryukov, N. A. Kozyrev, A. A. Usoltsev.

– DOI: 10.1088/1755-1315/84/1/012024 // IOP Conference Series : Earth and Environmental Science. – 2017. – Vol. 84. – P. 1–6.

120. Использование барийстронциевого карбонатита при изготовлении сварочных флюсов на основе шлака производства силикомарганца / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, М. А. Бурнаков, А. Р. Михно, Е. Е. Федотов // Металлургия: технологии, инновации, качество : труды XX Международной научно–практической конференции. В 2-х частях / Сибирский государственный индустриальный университет. – Новокузнецк, 2017. – Ч. 1 – С. 296–299.
121. Михно, А. Р. Использование барий-стронциевого карбонатита при изготовлении сварочных флюсов на основе техногенных отходов металлургического производства / А. Р. Михно, Р. Е. Крюков, Козырев Н. А. // Экология и безопасность в техносфере: современные проблемы и пути решения : сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов, студентов / Юргинский технологический институт. – Томск : Издательство Томского политехнического университета, 2017. – С. 49–55.
122. Изучение качества сварного шва, полученного при сварке под флюсом с использованием барий-стронциевого карбонатита / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, А. А. Усольцев, О. Д. Прохоренко, В. Г. Айматов // Известия вузов. Черная металлургия. – 2018. — Т. 61, № 2. – С. 108–112.
123. Quality of the Seam in Welding under Flux by Means of Barium–Strontium Carbonatite / N. A. Kozyrev, R. E. Kryukov, A. A. Usol'tsev, O. D. Prokhorenko, V. G. Aimatov // Steel in Translation. – 2018. – Vol. 48, № 2. – P. 82–86.
124. Михно, А. Р. Использование барий-стронциевого модификатора и шлака производства силикомарганца при изготовлении сварочных флюсов / А. Р. Михно, Р. Е. Крюков, Н. А. Козырев // Металлургия XXI столетия глазами молодых : материалы IV Международной научно-практической конференции молодых ученых и студентов : сборник до-

кладов / Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Донецкий национальный технический университет», Физико-металлургический факультет. – Донецк, 2018. – С. 296–299.

125. Использование барий-стронциевого модификатора при изготовлении сварочного флюса на основе шлака силикомарганца для сварки и наплавки горно-шахтного оборудования / Н. А. Козырев, А. Р. Михно, Р. Е. Крюков, Н. Ф. Якушевич, А. А. Проводова // Научно-технические технологии разработки и использования минеральных ресурсов. – 2018. – № 4. – С. 277–282.
126. Патент № 2623982 Российская Федерация, МПК В23 К35/362. Флюс-добавка : № 2015152930/02 (081564) : заявлено 09.12.2015 : опубликовано 29.06.2017 / Козырев Н. А., Галевский Г. В., Якушевич Н. Ф., Крюков Р. Е., Козырева О. А., Проводова А. А., Кузьменко Д. И. ; патентообладатель ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет».
127. Райков, С. В. Физическая природа упрочнения и защиты поверхности металлов и сплавов концентрированными потоками энергии : специальность 01.04.07 «Физика конденсированного состояния» : диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Райков Сергей Валентинович. – Новокузнецк, 2017. – 287 с.
128. Износостойкие наплавки на сталь: структура, фазовый состав и свойства : монография / С. В. Райков, В. Е. Кормышев, В. Е. Громов, Ю. Ф. Иванов, С. В. Коновалов. – Новокузнецк : Издательский центр СибГИУ, 2017. – 318 с.
129. Райков, С. В. Использование новых материалов для упрочняющей наплавки рабочих поверхностей ковшей экскаваторов / С. В. Райков // Заготовительные производства в машиностроении. – 2014. – № 12. – С. 10–13.
130. Кормышев, В. Е. Закономерности формирования структуры и свойств

износостойких наплавов на низколегированную сталь, модифицированных электронно-пучковой обработкой : специальность 01.04.07 «Физика конденсированного состояния» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Кормышев Василий Евгеньевич. – Новокузнецк, 2018. – 174 с.

131. Окислительно-восстановительные процессы при сварке под углеродсодержащим флюсом / Р. Е. Крюков, Ю. В. Бендре, Н. А. Козырев, И. В. Осетковский, В. Ф. Горюшкин // Известия вузов. Черная металлургия. – 2014. – № 10. – С. 25–28.
132. Некоторые окислительно-восстановительные аспекты при сварке под углеродсодержащим флюсом / Р. Е. Крюков, Ю. В. Бендре, Н. А. Козырев, В. Ф. Горюшкин, Д. И. Махин // Актуальные проблемы современного машиностроения : сборник трудов Международной научно-практической конференции / Юргинский технологический институт. – Томск : Издательство Томского политехнического университета, 2014. – С. 312–316.
133. Окислительно-восстановительные процессы при сварке под углеродсодержащим флюсом / Р. Е. Крюков, Ю. В. Бендре, Н. А. Козырев, И. В. Осетковский, Д. И. Махин // Металлургия: технологии, управление, инновации, качество : труды XVIII Всероссийской научно-практической конференции. – Новокузнецк : Издательский центр СибГИУ, 2014. – С. 296–301.
134. Схема удаления водорода при сварке под фторсодержащими флюсами / Р. Е. Крюков, Ю. В. Бендре, Г. В. Галевский, Н. А. Козырев, В. Ф. Горюшкин // Актуальные проблемы в машиностроении. – 2015. – № 2. – С. 177–180.
135. Схема удаления водорода при сварке под фторсодержащими флюсами / Р. Е. Крюков, Ю. В. Бендре, Г. В. Галевский, Н. А. Козырев, В. Ф. Горюшкин // Актуальные проблемы в машиностроении : сборник трудов VI Международной научно-практической конференции / Новосибирский

государственный технический университет. – Новосибирск : Издательство НГТУ, 2015. – С. 38–42.

136. Влияние углеродфторсодержащих добавок для сварочных флюсов на содержание неметаллических включений в сварных швах / Н. А. Козырев, В. Ф. Игушев, В. М. Шурупов, Р. Е. Крюков, З. В. Голдун // Инновационные технологии и экономика в машиностроении : сборник трудов III Международной научно-практической конференции с элементами научной школы для молодых ученых / Юргинский технологический университет. – Юрга : Издательство Томского политехнического университета, 2012. – С. 40–42.
137. Влияние углеродфторсодержащих добавок для сварочных флюсов на свойства сварных швов / Н. А. Козырев, В. Ф. Игушев, С. Н. Старовацкая, Р. Е. Крюков, З. В. Голдун // Известия вузов. Черная металлургия. – 2012. – № 6. – С. 26 – 29.
138. Использование углеродсодержащих добавок для сварочных флюсов / Н. А. Козырев, В. Ф. Игушев, З. В. Голдун, Р. Е. Крюков, В. М. Шурупов // Известия вузов. Черная металлургия. – 2012. – № 10. – С. 35 – 38.
139. Изучение влияние углеродфторсодержащих добавок для сварочных флюсов на свойства сварных швов / Н. А. Козырев, В. Ф. Игушев, Р. Е. Крюков, З. В. Голдун // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии : сборник научных трудов / Сибирский государственный индустриальный университет. – Новокузнецк, 2012. – Вып. 30. – С. 65–69.
140. Патент № 2484936 Российская Федерация, МПК В23 К35/362. Керамический флюс-добавка : № 2012104939/02 (007484) : заявлено 13.02.2012 : опубликовано 20.06.2013 / Козырев Н. А., Игушев В. Ф., Крюков Р. Е., Голдун З. В. ; патентообладатель ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет.
141. Патент № 2564801 Российская Федерация, МПК В23 К35/36. Флюс-добавка : № 2013144914/02 (069340) : заявлено 07.10.2013 : опубликовано

- 10.10.2015 / Козырев Н. А., Крюков Р. Е. ; патентообладатель ОАО «Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций» им. Н. Е. Крюкова.
142. Патент № 2576717 Российская Федерация, МПК В23 К35/362. Флюс для сварки : № 2014122996/02 (037469) : заявлено 05.06.2014 : опубликовано 10.03.2016 / Крюков Н. Е., Крюков Е. Н., Козырев Н. А., Крюков Р. Е., Козырева О. А. ; патентообладатель ОАО «Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций» им. Н. Е. Крюкова.
143. Патент № 2579412 Российская Федерация, МПК В23 К35/362. Флюс для сварки : № 2014123002/02 (037475) : заявлено 05.06.2014 : опубликовано 10.04.2016 / Крюков Н. Е., Крюков Е. Н., Козырев Н. А., Крюков Р. Е., Козырева О. А. ; патентообладатель ОАО «Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций» им. Н. Е. Крюкова.
144. Термодинамические свойства индивидуальных веществ : справочник. Том 1, книга 1 / под редакцией В. П. Глушко, Л. В. Гурвича [и др.]. – Москва : Наука, 1978. – С. 228.
145. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Том 5, 6 / под редакцией В. С. Иориша. – URL: <http://www.chem.msu.ru/rus/tsiv/> (дата обращения: 05.05.2022).
146. NIST–JANAF Thermochemical Tables 1985. Version 1.0 / data compiled and evaluated by M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Dawney, Jr., D. J. Frurip, R. A. Mc Donald, A. N. Syvernd. – URL: <http://kinetics.nist.gov/janaf> (дата обращения: 05.05.2022).
147. Сварочные материалы для дуговой сварки : справочное пособие. В 2-х томах. Т. 1. Защитные газы и сварочные флюсы / Б. П. Конищев, С. А. Курланов, Н. Н. Потапов [и др.] ; под общей редакцией Н. Н. Потапова. – Москва : Машиностроение, 1989. – 104 с.
148. Теория сварочных процессов (с основами физической химии) : учебное пособие для вузов / В. Г. Радченко, В. П. Тимошенко, В. П. Петров, М. В. Радченко ; под общей редакцией М. В. Радченко ; Алтайский государ-

ственный технический университет им. И. И. Ползунова. – Барнаул : Издательство АлтГТУ, 2006. – 215 с.

149. Изучение концентрации водорода в сварном шве при сварке горно-шахтного оборудования / А. А. Усольцев, Н. А. Козырев, А. Р. Михно, Р. Е. Крюков // Научные технологии разработки и использования минеральных ресурсов : научный журнал. – 2020. – № 6. – С. 184–187.
150. Термодинамические аспекты удаления водорода при сварке под углеродфторсодержащими флюсами / Р. Е. Крюков, Ю. В. Бендре, Г. В. Галевский, Н. А. Козырев, В. Ф. Горюшкин // Известия вузов. Черная металлургия. – 2016. – Т. 59, № 2. – С. 99–104.
151. Haas, John L. The Carbon-Fluorine Additives / John L. Haas, Gilpin R. Robinson, Bruse S. Hemingway // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1981. – Vol. 10, № 3. – P. 575–669.
152. Использование углеродсодержащих добавок для сварочных флюсов / Н. А. Козырев, В. Ф. Игушев, Р. Е. Крюков, З. В. Голдун, В. М. Шурупов // Инновации в машиностроении : сборник трудов Международной молодежной конференции / Юргинский технологический университет. – Томск : Издательство Томского политехнического университета, 2012. – С. 224–227.
153. Крюков, Р. Е. Применение углеродфторсодержащих отходов алюминиевого производства для изготовления флюсовых добавок / Р. Е. Крюков, Н. А. Козырев, В. Ф. Игушев // Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия промышленных регионов России : сборник докладов четвертой Международной научно-практической конференции, г. Новокузнецк, 23–25 октября 2012 г. / под редакцией Е. П. Волюнкиной ; Сибирский государственный индустриальный университет. – Новокузнецк, 2012. – С. 188–190.
154. Козырев, Н. А. Влияние флюсовых добавок на рафинирование металла сварного шва при изготовлении горно-шахтного оборудования / Н. А. Козырев, С. Б. Сапожков // Горное Машиностроение : отдельный выпуск

Горного информационно–аналитического бюллетеня научно-технического журнала=Mining Informational and analytical Bulletin scientific and technical journal. – Москва : Горная книга, 2012. – С. 267–270.

155. Изучение влияния углеродфторсодержащих добавок для сварочных флюсов на свойства сварных швов / Н. А. Козырев, В. Ф. Игушев, Р. Е. Крюков, З. В. Голдун // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии : сборник научных трудов / Сибирский государственный индустриальный университет. – Новокузнецк, 2012. – Вып. 30. – С. 65–69.
156. Влияние углерод- и фторсодержащих добавок в составе флюсов на содержание неметаллических включений и свойства сварных швов / Н. А. Козырев, В. Ф. Игушев, Р. Е. Крюков, З. В. Голдун, И. Н. Ковальский // Сварочное производство. – 2012. – № 12. – С. 3–6.
157. Исследование и разработка новых сварочных материалов для сварки резервуаров северного исполнения / Н. А. Козырев, В. Ф. Игушев, Р. Е. Крюков, И. Н. Ковальский, В. М. Шурупов // Металлургия: технологии, управление, инновации, качество : труды Всероссийской научно–практической конференции, 9–11 ноября 2012 г. – Новокузнецк : Издательство СибГИУ, 2012. – С. 96–98.
158. Технология сварки строительных конструкций северного исполнения / И. Н. Ковальский, В. Ф. Игушев, Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков // Металлургия: технологии, управление, инновации, качество : труды Всероссийской научно–практической конференции, 9–11 ноября 2012 г. – Новокузнецк : Издательство СибГИУ, 2012. – С. 96–98.
159. Влияние флюса АН–60 с углеродфторсодержащей добавкой на качество сварных швов стали 09Г2С / Н. А. Козырев, В. Ф. Игушев, Р. Е. Крюков, С. Н. Старовацкая, А. В. Роор // Известия вузов. Черная металлургия. – 2013. – № 4. – С. 30–33.

160. Разработка углеродфторсодержащих добавок к сварочным флюсам с низкой основностью для сварки низколегированных сталей / Н. А. Козырев, В. Ф. Игушев, Р. Е. Крюков, И. Н. Ковальский, А. В. Роор // Вестник горно–металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии : сборник научных трудов. – Вып. 31. – Новокузнецк : Издательство СибГИУ, 2013 – С. 53–58.
161. Козырев, Н. А Исследование влияния углеродфторсодержащей добавки во флюсы АН–348А и АН–60 на свойства сварных швов / Н. А. Козырев, В. Ф. Игушев, Р. Е. Крюков // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии : сборник научных трудов. – Вып. 31. – Новокузнецк : Издательство СибГИУ, 2013 – С. 58–63.
162. Козырев, Н. А. Исследование влияния углеродфторсодержащей добавки во флюсы АН–348А и АН–60 на свойства сварных швов / Н. А. Козырев, В. Ф. Игушев, Р. Е. Крюков // Инновации технологии и экономика в машиностроении : сборник трудов IV Международной научно–практической конференции с элементами научной школы для молодых ученых, 23–25 мая 2013 г. / Юргинский технологический университет. – Томск : Издательство Томского политехнического университета, 2013. – С. 40–43.
163. Разработка добавок для сварочных флюсов при сварке низколегированных сталей / Н. А. Козырев, В. Ф. Игушев, Р. Е. Крюков, А. В. Роор, И. Н. Ковальский // Сварочное производство. – 2013. – № 5. – С. 9–12.
164. Исследование влияния введения углеродфторсодержащей добавки во флюс АН–67 на свойства металла сварных швов стали 09Г2С / Н. А. Козырев, В. Ф. Игушев, Р. Е. Крюков, А. В. Роор // Известия вузов. Черная металлургия. – 2013. – № 8. – С. 33–36.
165. Влияние углеродфторсодержащих добавок для сварочных флюсов на газонасыщенность сварных швов / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, И. Н. Ковальский, В. Ф. Игушев // Металлургия: технологии, управление, иннова-

ции, качество : труды XXVII Всероссийской научно-практической конференции, 8–11 октября 2013 г. – Новокузнецк : Издательский центр СибГИУ, 2013. – С. 334–338.

166. Применение углеродфторсодержащих добавок для сварочных флюсов / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, В. Ф. Игушев, Н. Е. Крюков, И. Н. Ковальский // Мир техники и технологий. – 2013. – № 10. – С. 36–38.
167. Effect of carbon– and fluorine–containing additions in the composition of fluxes on the content of nonmetallic inclusions and properties of welded joints / N. A. Kozyrev, V. F. Igushev, R. Ev. Krukov, Z. V. Goldun, I. N. Kovalsky // Welding International. – 2013. – Vol. 27, № 12. – P. 963–965.
168. Development of additions to welding fluxes in welding of low-alloy steels / N. A. Kozyrev, V. F. Igushev, R. Ev. Krukov, A. V. Roor, I. N. Kovalsky // Welding International. – 2014. – Vol. 28, № 5. – P. 403–405.
169. Исследование влияние углеродфторсодержащей добавки ОК 10.71 на качество сварных соединений стали 10ХСНД / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, А. В. Роор, С. Н. Старовацкая, В. Ф. Игушев // Современные проблемы горно–металлургического комплекса. Энергосбережение. Экология. Новые технологии : труды X Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, 25–27 ноября 2013 г. – Старый Оскол : Издательский Дом «Белгород», 2013. – С. 28–31.
170. Козырев, Н. А. Новая углеродфторсодержащая добавка для сварочных флюсов / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, В. Ф. Игушев // Современные проблемы горно–металлургического комплекса. Энергосбережение. Экология. Новые технологии : труды X Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, 25–27 ноября 2013 г. – Старый Оскол : Издательский Дом «Белгород», 2013. – С. 34–37.
171. Козырев, Н. А. Влияние углеродфторсодержащей флюс-добавки на уровень загрязненности металла сварного шва оксидными неметаллическими включениями / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, А. В. Роор // Вестник

Сибирского государственного индустриального университета. – 2013. – № 4 (6) – С. 20–24.

172. О возможности использования углеродфторсодержащей добавки с флюсом АН–67 / Н. А. Козырев, В. Ф. Игушев, Р. Е. Крюков, С. Н. Старовацкая, А. В. Роор // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии : сборник научных трудов. – Вып. 32. – Новокузнецк : Издательство СибГИУ, 2014. – С. 38–44.
173. Влияние керамической углеродфторсодержащей добавки в составе алюминатного флюса на качество сварного соединения / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, А. В. Роор, С. Н. Старовацкая, В. Ф. Игушев // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии : сборник научных трудов. – Вып. 32. – Новокузнецк : Издательство СибГИУ, 2014. – С. 48–53.
174. Исследование влияния углеродфторсодержащей добавки во флюс FLUX 10.71 на свойства металла сварных швов стали 10 ХСНД / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, А. В. Роор, С. Н. Старовацкая, В. Ф. Игушев // Известия вузов. Черная металлургия. – 2014. – № 2. – С. 44–47.
175. Possibilities of application of carbon–fluorine containing additions in submerged-arc welding / N. A. Kozyrev, N. E. Krukov, R. Ev. Krukov, V. F. Igushev, I. N. Kovalsky. – DOI:10.1088/1757-899X/91/1/012018 // IOP Conference Series : Materials Science and Engineering. – 2015. – Vol. 91. – P. 83–92 (012018).
176. Козырев, Н. А. Новая углеродфторсодержащая добавка для сварочных флюсов / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, Д. Е. Колмогоров // Инновационные технологии и экономика в машиностроении : сборник трудов V Международной научно-практической конференции с элементами научной школы для молодых ученых / Юргинский технологический институт. – Юрга : Издательство Томского политехнического университета, 2014. – Т. 1. – С. 38–41.

177. New carbon–fluorine containing additive for the welding fluxes / N. A. Kozyrev, R. E. Krukov, D. E. Kolmogorov // *Applied Mechanics and materials*. – 2014. – Vol. 682. – P. 495–498.
178. Исследование и разработка новых углеродфторсодержащих добавок для сварочных флюсов / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, А. В. Роор, Л. П. Башченко, У. И. Липатова // *Известия вузов. Черная металлургия*. – 2015. – Том 58, № 4. – С. 258–261.
179. Технологические аспекты использования углеродфторсодержащей добавки при сварке под флюсом / Н. А. Козырев, Н. Е. Крюков, Р. Е. Крюков, В. Ф. Игушев, И. Н. Ковальский // *Сварочное производство*. – 2015. – № 4. – С. 43–47.
180. Козырев, Н. А. Новые тенденции при разработке флюс-добавок для сварочных флюсов / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, О. Е. Козырева // *Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии : сборник научных трудов*. – Вып. 34. – Новокузнецк : Издательство СибГИУ, 2015. – С. 63–69.
181. Козырев, Н. А. Новые тенденции при разработке углеродсодержащих добавок для сварочных флюсов / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, О. А. Козырева // *Инновационные технологии и экономика в машиностроении : сборник трудов VI Международной научно-практической конференции с элементами научной школы для молодых ученых / Юргинский технологический институт*. – Юрга : Издательство Томского политехнического университета, 2015. – С. 30–35.
182. New carbon-fluorine additives for welding fluxes / N. A. Kozyrev, N. E. Krukov, R. Ev. Krukov, A. V. Roor, L. P. Bashchenko, U. I. Lipatova / *Steel in Translation*. – 2015. – T. 45, № 4. – P. 251–253.
183. Kozyrev, N. A. New tendencies in development of carbonaceous additives for welding fluxes / N. A. Kozyrev, R. E. Kryukov, O. A. Kozyreva. – DOI:10.1088/1757-899X/91/1/012008 // *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*. – 2015. – Vol. 91. – P. 1–8 (012008).

184. Some aspects of oxidation-reduction under carbon-bearing flux welding / R. E. Kryukov, N. A. Kozyrev, G. V. Galevsky, Y. V. Bendre, V. F. Goryushkin, D. V. Valuev. – DOI:10.1088/1757–899X/91/1/01/012016.// IOP Conference Series : Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 91. – P. 1–6 (012016).
185. Possibilities of Application of Carbon-Fluorine Containing Additions in Submerged-Arc Welding / N. A. Kozyrev, N. E. Kryukov, R. E. Kryukov, V. F. Igushev, I. I. Kovalskii. – DOI:10.1088/1757–899X/91/1/01/012018 // IOP Conference Series : Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 91. – P. 1–7 (012018).
186. Разработка новых добавок для сварки под флюсом / Н. А Козырев, Р. Е. Крюков, Г. В. Галевский // Научно-технический прогресс в черной металлургии : материалы II Международной научно–практической конференции, 7–9 октября 2015 г. / ФГБОУ ВПО «Череповецкий государственный университет». – Череповец, 2015. – С. 255–257.
187. Козырев, Н. А. Разработка новых добавок для сварки под флюсом / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, Г. В. Галевский // Современные проблемы электрометаллургии стали : материалы XVI Международной конференции. : В 2-х частях / под. ред. В. Е. Рощина. – Челябинск : Издательский центр ЮУрГУ, 2015. – Ч. 2. – С. 124–127.
188. Крюков, Р. Е. Новая флюсовая добавка для сварки стальных металлоконструкций / Р. Е. Крюков, Н. А. Козырев, Г. В. Галевский // Сварка и контроль качества : труды XVI Республиканской научно–технической конференции, 3–4 декабря 2015 г. – Караганда : Издательство Карагандинского государственного технического университета, 2015. – С. 80–82.
189. Kryukov, R. E. The carbon-fluorine Padditives for welding fluxes / R. E. Kryukov, O. A. Kozyreva, N. A. Kozyrev. – DOI: 10.13140/RG.2.1.1002.3443 // Mechanics, Materials Science and Engineering Journal. – 2016. – Vol. 2, № 2. – P. 5–14.

190. Углеродсодержащие флюс-добавки для сварочных флюсов / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, Н. Е. Крюков, И. Н. Ковальский, Ю. В. Бендре // Сварочное производство. – 2016. – № 5. – С. 9–14.
191. Переработка техногенных отходов в технологиях изготовления сварочных флюсов и добавок к ним / Н. Е. Крюков, Р. Е. Крюков, О. Е. Козырева, Н. А. Козырев, У. И. Липатова // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии : сборник научных трудов. – Вып. 37. – Новокузнецк : Издательство СибГИУ, 2016. – С. 206–213.
192. Carbon-containing additions for welding fluxes / N. A. Kozyrev, R. E. Kryukov, Yu. V. Bendre, N. E. Kryukov I. N. Kovalskiy. – DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/09507116.2016.1263459> // Welding International. – 2017. – Vol. 31, № 5. – P. 369–373.
193. Козырев, Н. А. Сварочные флюсы и добавки к ним на основе отходов металлургического производства / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков // Инновации в топливно-энергетическом комплексе и машиностроении : сборник трудов Международной научно-практической конференции, 18–21 апреля 2017 г. – Кемерово : КузГТУ, 2017. – С. 128–133.
194. Разработка новых сварочных флюсов и флюс-добавок для сварки и наплавки стали с использованием отходов металлургического производства. Сообщение 1. Углеродсодержащие добавки для сварочных флюсов / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, Н. Е. Крюков, И. Н. Ковальский, О. Е. Козырева // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2017. – Вып. 4 (1408). – С. 86–89.
195. Technological aspects of using a carbon-fluorine-containing addition in submerged-arc welding / N. A. Kozyrev, R. E. Kryukov, N. E. Kryukov, I. N. Kovalskiy, V. F. Igushev. – DOI:10.1080/01431161.2015.1058009 // Welding International. – 2016. – Vol. 30, № 4. – P. 325–328.
196. Development and application of new materials for welding metal structures of responsible assignment operating at low temperatures / R. E. Kryukov, N. A.

- Kozyrev, N. E. Kryukov, E. N. Kryukov, O. E. Kozyreva // Тезисы докладов Международной конференции «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций», 19–23 сентября / ИФПМ СО РАН. – Томск, 2016. – С. 394–395.
197. Новый сварочный материал для изготовления металлоконструкций ответственного назначения, эксплуатируемых при низких температурах / Р. Е. Крюков, Н. А. Козырев, В. Е. Громов, О. А. Семина, Е. В. Зенина // Высокоэнергетические материалы: демилитаризация, антитерроризм и гражданское примирение : тезисы XII Международной конференции «НЕМs–2016», 7–9 сентября 2016 года (г. Томск, Россия). – Томск : Издательский Дом Томского государственного университета, 2016. – С. 176.
198. Восстановительная наплавка под флюсом с углеродфторсодержащей добавкой / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, В. М. Шурупов // Технологии упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теория и практика : материалы 16-й Международной научно-практической конференции. – Санкт-Петербург : Издательство Санкт-Петербургского политехнического университета, 2014 – Т. 1. – С. 66–68.
199. Порошкообразная проволока системы C-Si-Mn-Cr-V-Mo с углеродфторсодержащей добавкой / Н. А. Козырев, Д. А. Титов, О. Е. Козырева, В. М. Шурупов // Технологии упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теория и практика : материалы 16-й Международной научно-практической конференции. – Санкт-Петербург : Издательство Санкт-Петербургского политехнического университета, 2014. – Т. 1. – С. 72–74.
200. Production of Welding Fluxes Using Waste Slag Formed in Silicomanganese Smelting / N. A. Kozyrev, R. E. Kryukov, O. E. Kozyreva, U. I. Lipatova, A. V. Filonov. – DOI:10.1088/1757-899X/125/1/012034 // IOP Conference Series : Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 125. – P. 1–6.
201. On the use of slag from silicomanganese production for welding flux manufacturing / N. A. Kozyrev, R. E. Kryukov, U. I. Lipatova, O. E. Kozyreva //

- IOP Conference Series : Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 150. – P. 1–9.
202. Разработка сварочных флюсов на основе шлака производства силикомарганца / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, Н. В. Кибко, У. И. Липатова, О. Е. Козырева // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии : сборник научных трудов. – Вып. 36. – Новокузнецк : Издательство СибГИУ, 2016. – С. 94–100.
203. Influence of the Introduction of Carbon-Fluorine Additive to the Slag of the Production of Silicomanganese on the Weld Joint Quality / N. A. Kozyrev, R. E. Kryukov, O. E. Kozyreva, E. A. Zernin, D. S. Kartsev. – DOI:10.1088/1757–899X/142/1/012014 // IOP Conference Series : Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 142. – P. 1–6.
204. Experience in the use of technogenic materials for the production of fluxes used for forming rolls surfacing / A. A. Umansky, N. A. Kozyrev, R. E. Kryukov, P. D. Sokolov, L. V. Dumova. – DOI:10.1088/1757-899X/411/1/012 // IOP Conference Series : Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 411. – P. 1–7 (012079).
205. Use of silicomanganese slag and ladle electric steelmaking slag in manufacturing the welding fluxes for surfacing the mining equipment / N. A. Kozyrev, A. R. Mikhno, A. A. Usoltsev, R. E. Kryukov, A. A. Umanskiy. – DOI :10.1088/1755-1315/206/1/012032 // IOP Conference Series : Earth and Environmental Science. – 2018. – Vol. 206 P. 1–6 (012032).
206. Development of a flux-cored wire for surfacing mining equipment operating in the conditions of shock-abrasive wear / A. I. Gusev, N. A. Kozyrev, A. A. Usoltsev, R. E. Kryukov, A. R. Mikhno. – DOI:10.1088/1755-1315/206/1/012034 // IOP Conference Series : Earth and Environmental Science. – 2018. – Vol. 206. – P. 1–6 (012034).
207. Разработка новых сварочных флюсов на основе шлака силикомарганца / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, А. А. Усольцев, А. Р. Михно, Л. П. Бащенко

- ко // Материалы международной научно-технической конференции, посвященной 130-летию изобретения Н. Г. Славяновым электродуговой сварки плавящимся электродом «Сварка и контроль – 2018» (Пермь, 18–21 сентября 2018 г.). – Пермь : Издательство Пермского национального исследовательского политехнического университета. – 2018. – С. 168–182.
208. Разработка новых сварочных флюсов с использованием углеродфторсодержащих добавок / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, Н. Е. Крюков, А. А. Усольцев, А. Р. Михно // Теория и технология металлургического производства. – 2018. – № 3 (26). – С.17–25.
209. Применение многофакторного анализа при оценке степени износа металла, наплавленного порошковыми проволоками системы C–Si–Mn–Cr–Ni–Mo–V с добавками кобальта и вольфрама [Текст] / И. В. Осетковский, Е. С. Корнев, А. В. Корнева, Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков // Вестник горно–металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии : сб. науч. тр. – Вып. 37. – Новокузнецк : Изд. СибГИУ, 2016 – С. 185–190.
210. Новые материалы для сварки и наплавки / Н. А. Козырев, Г. В. Галевский, Р. Е. Крюков, Д. А. Титов, В. М. Шурупов // Металлургия: технологии, управление, инновации, качество : труды XXIX Международной научно-практической конференции, 15–16 декабря 2015 г. – Новокузнецк : Издательский центр СибГИУ, 2015. – Ч. 2. – С. 184–188.
211. Крюков, Р. Е. Основы создания углеродсодержащих сварочных и наплавочных материалов : монография / Р. Е. Крюков, Н. А. Козырев ; Юргинский технологический институт. – Томск : Издательство Томского политехнического университета, 2019. – 359 с.
212. Изучение влияния введения в состав порошковой проволоки марки 35B9X3CF углеродфторсодержащей добавки / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, А. Р. Михно, А. А. Усольцев, П. А. Денисов // Вестник Сибирского

- государственного индустриального университета. – 2019. – № 4 (30). – С. 16-20.
213. Козырев, Н. А. Термические способы соединения стальных изделий с использованием флюсов : учебное пособие / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков ; Сибирский государственный индустриальный университет. – Новокузнецк : Издательский центр СибГИУ, 2016. – 105 с.
214. Разработка новых составов порошковых проволок с целью повышения эксплуатационных характеристик наплавленного слоя / Козырев Н. А., Уманский А. А., Крюков Р. Е., Соколов П. Д. // Сборник трудов XIV Международного конгресса сталеплавильщиков (г. Москва–Электросталь, 17–21 октября 2016 г.). – Москва : МОО «Ассоциация сталеплавильщиков», 2016. – С. 377–381.
215. Наплавка порошковой проволокой деталей металлургического оборудования : учебное пособие / Н. А. Козырев, Г. Н. Вострецов, Р. Е. Крюков, Д. А. Титов ; Сибирский государственный индустриальный университет. – Новокузнецк : Издательский центр СибГИУ, 2017. – 180 с.
216. Разработка флюсов на основе техногенных материалов для наплавки прокатных валков / Н. А. Козырев, А. А. Уманский, Р. Е. Крюков, П. Д. Соколов, Л. В. Думова // Производство проката. – 2017. – № 9. – С. 33–38.
217. Опыт использования техногенных материалов для производства флюсов, применяемых при наплавке прокатных валков / А. А. Уманский, Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, П. Д. Соколов, Л. В. Думова // Металлургия: технологии, инновации, качество : труды XX Международной научно–практической конференции. В 2-х частях / Сибирский государственный индустриальный университет. – Новокузнецк : Издательский центр СибГИУ, 2017. – Ч. 1 – С. 327–332.
218. Разработка новых порошковых проволок для наплавки. Порошковые проволоки с использованием углеродфторсодержащих материалов для ремонта прокатных валков / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, А. А. Усольцев, А. А. Уманский, П. Д. Соколов // Черная металлургия. Бюллетень науч-

- но–технической и экономической информации. – 2018. – Вып. 1 (1417). – С. 77–86.
219. Повышение надежности и долговечности деталей горношахтного оборудования, работающего в условиях интенсивного ударно-абразивного износа, путем наплавки / Гусев А. И., Козырев Н. А., Усольцев А. А., Крюков Р. Е., Михно А. Р. // Научные технологии разработки и использования минеральных ресурсов. – 2021. – № 7. – С. 199-204.
220. Козырев, Н. А. Разработка новых сварочных флюсов и флюс-добавок для сварки и наплавки стали на основе техногенных отходов металлургического производства / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, Н. Е. Крюков, И. Н. Ковальский, А. А. Усольцев // Заготовительные производства в машиностроении (Кузнечно-прессовое, литейное и другие производства). – 2017. – Т. 15, № 6. – С. 249–254.
221. Influence of the Introduction of Carbon-Fluorine Additive to the Slag of the Production of Silicomanganese on the Weld Joint Quality / N. A. Kozyrev, R. E. Kryukov, O. E. Kozyreva, E. A. Zernin, D. S. Kartsev. – DOI:10.1088/1757-899X/142/1/012014 // IOP Conference Series : Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 142. – P. 1–6.
222. Разработка новых материалов и технологий для сварки и наплавки в условиях НПЦ «Сварочные процессы и технологии» / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, Г. В. Галевский, Д. А. Титов, В. М. Шурупов // Инновационные технологии и экономика в машиностроении : сборник трудов VI Международной научно-практической конференции с элементами научной школы для молодых ученых / Юргинский технологический институт. – Юрга : Издательство Томского политехнического университета, 2015. – С. 16–23.
223. Development of new materials and technologies for welding and surfacing at research and production center «Welding processes and technologies» / N. A. Kozyrev, R. E. Kryukov, G. V. Galevsky, D. A. Titov, V. M. Shurupov. –

DOI:10.1088/1757-899X/91/1/01/012013 // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – Vol. 91. – P. 1–9 (012013).

224. Изучение процесса восстановления вольфрама из оксида при наплавке порошковыми проволоками / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, В. М. Шурупов, Н. В. Кибко, Л. П. Башенко // Известия вузов. Черная металлургия. – 2019. – Т. 59, № 3. – С. 215–221.
225. New materials for welding and surfacing / N. A. Kozyrev, G. V. Galevsky, R. E. Kryukov, D. A. Titov, V. M. Shurupov. – DOI:10.1088/1757-899X/150/1/012031 // IOP Conference Series : Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 150. – P. 1–8 (012031).
226. О возможности восстановления WO_3 при дуговом разряде / С. Е. Бояринцев, Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, А. Д. Наумчик, А. А. Усольцев // Металлургия: технологии, инновации, качество : труды XX Международной научно-практической конференции. В 2-х частях / Сибирский государственный индустриальный университет. – Новокузнецк : Издательский центр СибГИУ, 2017. – Ч. 1. – С. 324–327.
227. Изучение структуры и свойств вольфрамсодержащего наплавленного слоя / Н. А. Козырев, Н. В. Кибко, В. М. Шурупов, Р. Е. Крюков, А. А. Уманский // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2018. – № 1 (23) – С. 10–15.
228. Thermodynamic Assessment of the Reduction of WO_3 by Carbon and Silicon / Yu.V. Bendre, V. F. Goryushkin, R. E. Kryukov, N. A. Kozyrev, L. P. Bashchenko // Steel in Translation. – 2018. – Vol. 48, № 3. – P. 163–167.
229. Патент № 2661126 Российская Федерация, МПК В23 К35/36 В 23 К35/368. Шихта порошковой проволоки : № 2017121945/02 (038002) : заявлено : 21.06.2017 : опубликовано 11.07.2018 / Козырев Н. А., Уманский А. А., Крюков Р. Е., Думова Л. В., Козырева О. А., Непомнящих А. С., Федотов Е. Е. ; патентообладатель ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет».

230. Патент № 2623981 Российская Федерация, МПК В23 К35/36 В 23К35/368. Шихта порошковой проволоки : № 2015152933/02 (081567) : заявлено 09.12.2015 : опубликовано 29.06.2017 / Козырев Н. А., Галевский Г. В., Шурупов В. М., Крюков Р. Е., Козырева О. Е., Бендре Ю. В., Оршанская Е. Г.; патентообладатель ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет».
231. Патент № 2579328 Российская Федерация, МПК В23 К35/36, В23 К35/368. Шихта порошковой проволоки : № 2014143046/02 (069517) : заявлено 24.10.2014 ; опубликовано 10.04.2016 / Козырев Н. А., Галевский Г. В., Шурупов В. М., Вострецов Г. Н., Осколкова Т. Н., Крюков Р. Е., Козырева О. А., Осетковский И. В. ; патентообладатель ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет».
232. Прогнозирование свойств новой порошковой проволоки на основе пыли газоочистки феррохрома / Н. А. Козырев, А. А. Усольцев, Р. Е. Крюков А. Р. Михно, Д. Е. Белов // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2019. – Том 15, № 3 (171). – С. 99–103.
233. Разработка новой порошковой проволоки на основе пыли газоочистки феррохрома / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, А. Р. Михно, Д. Е. Белов, Д. Е. Симонова // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии : сборник научных трудов. – 2018. – Вып. 41. – С. 116–121.
234. Тепляшин, М. В. Разработка экономнолегированного сплава для восстановления бил молотковых мельниц / М. В. Тепляшин, В. Г. Комков, В. А. Стариенко // Ученые заметки ТОГУ. – 2013. – Том 4, № 4. – С. 1543–1549.
235. Чейлях, Я. А. Разработка состава экономнолегированной Fe-Cr-Mn стали с регулированием содержания и метастабильности аустенита / Я. А. Чейлях, В. В. Чигарев // Вестник Приазовского государственного технического университета. Серия: Технические науки. – 2011. – Вып. 22. – С. 103–108.

236. Порошковая проволока на основе пыли газоочистки силикомарганца / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, Е. Е. Федотов, А. С. Непомнящих // Металлургия: технологии, инновации, качество : труды XX Международной научно-практической конференции. В 2-х частях. / Сибирский государственный индустриальный университет. – Новокузнецк : Издательский центр СибГИУ, 2017. – Ч. 1. – С. 332–336.
237. Разработка новой износостойкой порошковой проволоки для наплавки брони ковшей горнодобывающего оборудования / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, А. А. Усольцев, Н. В. Кибко, А. С. Непомнящих // Научные технологии разработки и использования минеральных ресурсов. – 2018. – № 4. – С. 288–292.
238. Разработка новых порошковых проволок для наплавки. Порошковая проволока на основе пыли газоочистки силикомарганца / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, А. С. Непомнящих, А. А. Усольцев, М. В. Попова // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2018. – Вып. 9 (1425). – С.101–106.
239. Development of a new wear-resistant flux cored wire for welding armor on the buckets of mining equipment / N. A. Kozyrev, R. E. Kryukov, A. A. Usoltsev, N. V. Kibko, A. S. Nepomnyashchikh. – DOI:10.1088/1755-1315/206/1/012035 // IOP Conf. Series : Earth and Environmental Science. – 2018. – Vol. 206. – P. 1–5 (012035).
240. Патент № 2681052 Российская Федерация, МПК В23 К35/36 В 23 К35/368. Шихта для порошковой проволоки : № 2017140601/02 (070494) : заявлено 21.11.2017, опубликовано 01.03.2019 / Протопопов Е. В., Козырев Н. А., Крюков Р. Е., Хомичева В. Е., Козырева О. А. ; патентообладатель ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет».
241. Разработка порошковой проволоки для наплавки деталей, работающих в условиях износа / А. И. Гусев, Н. А. Козырев, В. Е. Хомичева, А. А.

- Усольцев, Р. Е. Крюков // Вестник РАЕН (Западно-Сибирское отделение). – 2018. – Вып. 21. – С. 109–123.
242. Влияние введения вольфрама и хрома на свойства металла, наплавленного порошковой проволокой системы Fe-C-Si-Mn-Mo-Ni-v-Co / А. И. Гусев, Н. А. Козырев, Н. В. Кибко, Р. Е. Крюков, И. В. Осетковский // Заготовительные производства в машиностроении. – 2019. – Том 17, № 2. – С. 56–60.
243. Применение многофакторного анализа при оценке степени износа металла, наплавленного порошковыми проволоками системы C-Si-Mn-Cr-Mo-Ni-V-Co-B / А. И. Гусев, Е. С. Корнев, А. В. Корнева, Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии : сборник научных трудов. – Вып. 37. – Новокузнецк : Издательство СибГИУ, 2016 – С. 181–184.
244. Изучение структуры и свойств металла, наплавленного порошковой проволокой системы Fe-C-Si-Mn-Cr-Mo-Ni-V-Co / А. И. Гусев, Н. А. Козырев, Н. В. Кибко, М. В. Попова, Р. Е. Крюков // Актуальные проблемы в машиностроении. – 2017. – Т. 4, № 2. – С. 113–119.
245. Гусев, А. И. Формирование структуры и механизмы повышения абразивной износостойкости электродуговых покрытий, наплавленных порошковыми проволоками : специальность 01.04.07 «Физика конденсированного состояния» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Гусев Александр Игоревич. – Новокузнецк, 2021. – 149 с. – Библиогр.: с. 147–149.
246. Изучение структуры и свойств металла, наплавленного порошковой проволокой системы Fe-C-Si-Mn-Mo-Ni-V-Co при введении вольфрама и хрома / А. И. Гусев, Н. А. Козырев, Н. В. Кибко, Р. Е. Крюков, И. В. Осетковский // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2017. – № 2 (20). – С. 4–8.

247. Development of a wear-resistant flux cored wire of Fe-C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo-V system for deposit welding of mining equipment parts / I. V. Osetkovsky, N. A. Kozyrev, R. E. Kryukov, A. A. Usoltsev and A. I. Gusev. – DOI: 10.1088/1755-1315/84/1/012017 // IOP Conference Series : Earth and Environmental Science. – 2017. – Vol. 84. – P. 1–7 (012017).
248. Study of the properties of flux cored wire of Fe-C-Si-Mn-Cr-Mo-Ni-V-Co system for the strengthening of nodes and parts of equipment used in the mineral mining / A. I. Gusev, N. A. Kozyrev, A. A. Usoltsev, R. E. Kryukov, I. V. Osetkovsky. – DOI: 10.1088/1755-1315/84/1/012018 // IOP Conference Series : Earth and Environmental Science. – 2017. – Vol. 84. – P. 1–5 (012018).
249. Патент № 2632505 Российская Федерация, МПК В23 К35/36 В 23Р6/00. Порошковая проволока : № 2016125086/02 (039293) : заявлено 22.06.2016 : опубликовано 05.10.2017 / Козырев Н. А., Осетковский И. В., Галевский Г. В., Крюков Р. Е., Гусев А. И., Козырева О. А., Усольцев А. А. ; патентообладатель ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет».
250. Патент № 2641590 Российская Федерация, МПК В23 К35/36 В 23 К35/36. Порошковая проволока : № 2016125085/02 (039292) : заявлено 22.06.2016 : опубликовано 18.01.2018 / Козырев Н. А., Гусев А. И., Галевский Г. В., Крюков Р. Е., Осетковский И. В., Усольцев А. А., Козырева О. А. ; патентообладатель ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет».
251. Структурно-фазовое состояние, дефектная субструктура и поверхность разрушения наплавки / Ю. Ф. Иванов, Р. Е. Крюков, В. Е. Громов, Н. А. Козырев, Ю. А. Рубанникова // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2021. – Т. 18, № 3. – С. 265–272.
252. Структурно-фазовое состояние и особенности разрушения наплавленного покрытия из низкоуглеродистой стали / Р. Е. Крюков, Н. А. Козырев, В. Е. Громов, А. М. Глезер, Ю. Ф. Иванов, Ю. А. Рубанникова // Деформация и разрушение материалов. – 2021. – № 11. – С. 10–14.

253. Эксплуатационные показатели новых порошковых проволок системы Fe-C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo / Н. А. Козырев, А. А. Усольцев, Р. Е. Крюков, А. И. Гусев, И. В. Осетковский // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2019. – Т. 75, № 7. – С. 860–868.
254. Разработка новых порошковых проволок для наплавки. Порошковая проволока для наплавки деталей, работающих в условиях ударно-абразивного износа / Н. А. Козырев, А. И. Гусев, Р. Е. Крюков, А. А. Усольцев, Л. П. Бащенко // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2018. – № 7. – С. 70–77.
255. Структура, фазовый состав и свойства наплавки, сформированной на стали электродуговым методом / Е. В. Капралов, С. В. Райков, Е. А. Будовских, В. Е. Громов, Е. С. Ващук, Ю. Ф. Иванов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2014. – Т. 11, № 3. – С. 334–339.
256. Структура и свойства износостойких покрытий, наплавленных электродуговым методом на сталь порошковыми проволоками / В. Е. Громов, Е. В. Капралов, С. В. Райков, Ю. Ф. Иванов, Е. А. Будовских // Успехи физики металлов. – 2014. – Т. 15. – С. 211–232.
257. Наноструктурные состояния и свойства наплавки, сформированной на стали порошковой проволокой / Е. В. Капралов, Е. А. Будовских, В. Е. Громов, Ю. Ф. Иванов // Известия вузов. Физика. – 2015. – Т. 58, № 4. – С. 39–45.
258. Эволюция структуры поверхностного слоя стали, подвергнутой электронно-ионно-плазменным методам обработки / под редакцией Н. Н. Коваля и Ю. Ф. Иванова. – Томск: Издательство НТЛ, 2016. – 304 с.
259. Модификация поверхностных слоев металлических материалов низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками / В. П. Ротштейн, Д. И. Проскуровский, Г. Е. Озур, Ю. Ф. Иванов ; Сибирское отделение РАН. – Новосибирск : СО РАН ; Наука, 2019. – 348 с.

260. Чернявский, К. С. Стереология в металловедении / К. С. Чернявский. – Москва : Металлургия, 1977. – 208 с.
261. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан. – Москва : Мир, 1968. – 574 с.
262. Дальнодействующие поля напряжений, кривизна-кручение кристаллической решетки и стадии пластической деформации. Методы измерений и результаты / Н. А. Конева, Э. В. Козлов, Л. И. Тришкина, Д. В. Лычагин // Новые методы в физике и механике деформируемого твердого тела : сборник трудов международной конференции. – Томск : ТГУ, 1990. – С. 83–93.
263. Физика и механика волочения и объемной штамповки / под ред. В. Е. Громова, Э. В. Козлова. – Москва : Недра, 1997. – 293 с.
264. Структурно-фазовые состояния и механизмы упрочнения деформированной стали / Ю. Ф. Иванов, В. Е. Громов, Н. А. Попова, С. В. Коновалов, Н. А. Конева. – Новокузнецк : Полиграфист, 2016. – 510 с.
265. Структура поверхностного слоя износостойкой наплавки, обработанной высокоинтенсивным электронным пучком / С. В. Райков, Е. В. Капралов, Е. С. Ващук, Е. А. Будовских, В. Е. Громов, Ю. Ф. Иванов, А. Д. Тересов, К. В. Соснин // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исследования. – 2015. – № 9. – С. 75–80.
266. Повышение износостойкости стали наплавкой / Е. В. Капралов, С. В. Райков, Е. А. Будовских, В. Е. Громов, В. Б. Костерев // Сталь. – 2014. – № 7. – С. 86–88.
267. Строение по глубине износостойкого покрытия, полученного электродуговым методом на стали / С. В. Райков, Е. В. Капралов, Ю. Ф. Иванов, Е. С. Ващук, Е. А. Будовских, В. Е. Громов, В. К. Соснин // Известия вузов. Черная металлургия. – 2015. – № 2. – С. 121–126.
268. Metals Handbook. Vol. 9 : Fractography and Atlas Fractographs. – 8th Edition. – USA, Russell Township : American Society for Metals, 1982. – 489 p.

269. Утевский, Л. М. Дифракционная электронная микроскопия в металлостроении / Л. М. Утевский. – Москва : Металлургия, 1973. – 594 с.
270. Эндрюс, К. Электронограммы и их интерпретация / К. Эндрюс, Д. Дайсон, С. Киоун. – Москва : Мир, 1971. – 256 с.
271. Holt, D. L. Dislocation cell formation in metals / D. L. Holt // *Journal of Applied Physics*. – 1970. – Vol. 41, № 8. – P. 3197–3201.
272. Козлов, Э. В. Барьерное торможение дислокаций. Проблема Холла-Петча / Э. В. Козлов, А. Н. Жданов, Н. А. Конева // *Физическая мезомеханика*. – 2006. – Т. 9, №3. – С.81–92.
273. Конева, Н. А. Физическая природа стадийности пластической деформации / Н. А. Конева, Э. В. Козлов // *Структурные уровни пластической деформации и разрушения* / под ред. В. Е. Панина. – Новосибирск : Наука. Сибирское отделение, 1990. – С. 77–123.
274. Изготовление резервуарных металлоконструкций в северном исполнении / И. Н. Ковальский, Н. А. Козырев, В. Ф. Игушев, Р. Е. Крюков // *Инновационные технологии и экономика в машиностроении : сборник трудов II Международной научно-практической конференции с элементами научной школы для молодых ученых / Юргинский технологический университет*. – Юрга : Издательство Томского политехнического университета, 2011. – С. 45–47.
275. Изготовление нефтяных резервуаров, работающих в условиях Севера / Н. Е. Крюков, И. Н. Ковальский, Н. А. Козырев, В. Ф. Игушев, Р. Е. Крюков // *Электromеталлургия*. – 2011. – № 10. – С. 28–31.
276. Технология сварки вертикальных резервуаров в северном исполнении / Н. Е. Крюков, И. Н. Ковальский, Н. А. Козырев, В. Ф. Игушев, Р. Е. Крюков // *Современные проблемы повышения эффективности сварочного производства : сборник трудов Всероссийской заочной научно-технической конференции (Тольятти, 25–28 октября 2011 года)* / под ред. В. П. Сидорова. – Тольятти : Издательство ТГУ, 2011. – С. 99–100.

277. Изготовление нефтеналивных вертикальных резервуаров в северном исполнении с применением специальных сварочных материалов / Н. Е. Крюков, И. Н. Ковальский, Н. А. Козырев, В. Ф. Игушев, Р. Е. Крюков // Известия вузов. Черная металлургия. – 2012. – № 2. – С. 49–52.
278. Технология изготовления резервуаров для нефтепродуктов в северном исполнении / И. Н. Ковальский, Н. А. Козырев, В. Ф. Игушев, Р. Е. Крюков // Металлургия: технологии, управление, инновации, качество : труды Всероссийской научно-практической конференции, 9–11 ноября 2011 г. – Новокузнецк : Издательство СибГИУ, 2011. – С. 174–178.
279. Дуговая сварка нефтеналивных вертикальных резервуаров, эксплуатируемых в условиях низких температур / Н. Е. Крюков, И. Н. Ковальский, Н. А. Козырев, В. Ф. Игушев, Р. Е. Крюков // Сварочное производство. – 2012. – № 5. – С. 35–38.
280. Производство новых сварочных флюсов на основе шлака силикомарганца / Н. Е. Крюков, О. А. Козырева, Р. Е. Крюков, Н. А. Козырев, А. А. Усольцев // Сварочное производство. – 2017. – № 5. – С. 42–48.
281. Использование шлака силикомарганца и ковшевого электросталеплавильного шлака при изготовлении сварочных флюсов для наплавки горного оборудования / Н. А. Козырев, А. Р. Михно, А. А. Усольцев, Р. Е. Крюков, А. А. Уманский // Научно-технические технологии разработки и использования минеральных ресурсов. – 2018. – № 4. – С. 273–277.
282. Патент № 2465108 Российская Федерация, МПК В23 К9/18, В23 К35/362. Способ сварки под флюсом : № 2011123342/02 (034573) : заявлено 08.06.2011 : опубликовано 27.10.2012 / Крюков Н. Е., Ковальский И. Н., Козырев Н. А., Игушев В. Ф., Крюков Р. Е. ; патентообладатель ОАО «Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций» им. Н. Е. Крюкова.
283. Патент № 2467853 Российская Федерация, МПК В23 К35/362. Керамический флюс-добавка : № 201112341602/02 (034654) : заявлено 08.06.2011 : опубликовано 27.11.2012 / Крюков Н. Е., Ковальский И. Н., Козырев Н.

- А., Игушев В. Ф., Крюков Р. Е. ; патентообладатель ОАО «Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций» им. Н. Е. Крюкова.
284. Патент № 2643027 Российская Федерация, МПК В23 К35/362. Флюс для механизированной сварки и наплавки сталей : № 2016145882/02 (073671) : заявлено 22.11.2016 : опубликовано 29.01.2018 / Крюков Н. Е., Крюков Е. Н., Козырев Н. А., Крюков Р. Е., Козырева О. А. ; ОАО «Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций» им. Н. Е. Крюкова.
285. Патент № 2643026 Российская Федерация, МПК В23 К35/362. Флюс для сварки : № 2016145701/02 (073433) : заявлено 22.11.2016 : опубликовано 29.01.2018 / Крюков Н. Е., Крюков Е. Н., Козырев Н. А., Крюков Р. Е., Козырева О. А. ; патентообладатель ОАО «Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций» им. Н. Е. Крюкова.
286. Изготовление сварочных флюсов с использованием отвальных шлаков производства силикомарганца / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, О. Е. Козырева, У. И. Липатова // Обработка материалов: современные проблемы и пути решения : сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов / Юргинский технологический институт. – Томск : Издательство Томского политехнического университета, 2015. – С. 90–95.
287. О возможности использования шлака производства силикомарганца для изготовления сварочных флюсов / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, У. И. Липатова, О. А. Козырева // Металлургия: технологии, управление, инновации, качество : труды XXIX Международной научно-практической конференции, 15–16 декабря 2015 г. – Новокузнецк : Издательский центр СибГИУ, 2015. – Ч. 2. – С. 188–191.
288. Козырев, Н. А. Эффективное использование шлака силикомарганца при изготовлении сварочных флюсов / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков // Инновации в топливно-энергетическом комплексе и машиностроении : сборник

трудов Международной научно-практической конференции, 18–21 апреля 2017 г. – Кемерово : КузГТУ, 2017. – С. 134–139.

289. Новые сварочные флюсы на основе шлака силикомарганца для наплавки и сварки перекрытий и оснований шахтной крепи / Р. Е. Крюков, Н. А. Козырев, А. А. Усольцев, О. А. Козырева, У. И. Липатова // Научно-технические технологии разработки и использования минеральных ресурсов. – 2017. – № 3. – С. 140–147.
290. Разработка новых сварочных флюсов и флюс-добавок для сварки и наплавки стали с использованием отходов металлургического производства. Сообщение 2. Сварочные флюсы на основе шлака силикомарганца / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, Н. Е. Крюков, И. Н. Ковальский, О. Е. Козырева // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2017. – Вып. 5 (1409). – С. 85–89.
291. Разработка новых сварочных флюсов и флюс-добавок для сварки и наплавки стали на основе техногенных отходов металлургического производства / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, Н. Е. Крюков, И. Н. Ковальский, А. А. Усольцев // Заготовительные производства в машиностроении. – 2017. – Т. 15, № 6. – С. 249–254.
292. New welding fluxes based on silicomanganese slag for deposition and welding of canopies and crib bed of mine support / R. E. Kryukov, N. A. Kozyrev, A. A. Usoltsev, O. A. Kozyreva. – DOI:10.1088/1755–1315/84/1/012019 // IOP Conference : Series Earth and Environmental Science. – 2017. – Vol. 84. – P. 1–8 (012019)
293. Manufacturing of New Welding Fluxes Using Silicomanganese Slag / R. E. Kryukov, N. A. Kozyrev, O. A. Kozyreva, A. A. Usoltsev. – DOI:10.1088/1757–899X/253/1/012007 // IOP Conference Series : Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 253. – P. 1–9 (012007).
294. Использование техногенных отходов металлургического производства для получения сварочных флюсов / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, А. А. Усольцев, С. В. Князев, Н. А. Чинин // Металлургия: технологии, иннова-

- ции, качество : труды XX Международной научно-практической конференции. В 2-х частях / Сибирский государственный индустриальный университет. – Новокузнецк : Издательский центр СибГИУ, 2017. – Ч. 1. – С. 267–271.
295. Использование техногенных отходов металлургического производства для получения флюс–добавок для сварки и наплавки / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, А. А. Усольцев, А. И. Кислов, А. Д. Свистунов // Металлургия: технологии, инновации, качество : труды XX Международной научно–практической конференции. В 2-х частях / Сибирский государственный индустриальный университет. – Новокузнецк : Издательский центр СибГИУ, 2017. – Ч. 2. – С. 241–245.
296. Разработка новых сварочных флюсов на основе шлака силикомарганца / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, А.А. Усольцев, А. Р. Михно, Л. П. Бащенко // Черная металлургия. Бюллетень научно–технической и экономической информации. – 2018. – Вып. 6 (1422). – С. 55–66.
297. Использование ковшевого сталеплавильного шлака при изготовлении сварочного керамического флюса / Н. Ф. Якушевич, Н. А. Козырев, А. А. Проводова, Р. Е. Крюков, У. И. Липатова // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2015. – № 3 (13). – С. 3–5.
298. Использование белого ковшевого электросталеплавильного шлака и шлака производства силикомарганца при изготовлении сварочных флюсов // А. Р. Михно, Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, А. А. Усольцев // Труды научно-практической конференции с международным участием и элементами школы для молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: ФЕРРОСПЛАВЫ». — Екатеринбург : ООО Альфа Принт, 2018. – С. 322–325.
299. Патент № 2625509 Российская Федерация, МПК В23 К35/362. Флюс–добавка : № 2015156114/02 (086519) : заявлено 25.12.2015 : опубликовано 14.07.2017 / Протопопов Е. В., Галевский Г. В., Козырев Н. А., Якушевич

Н. Ф., Крюков Р. Е., Козырева О. А., Проводова А. А., Липатова У. И. ; патентообладатель ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет».

300. Патент № 682730 Российская Федерация, МПК В23 К35/362. Флюс для механизированной сварки и наплавки сталей : № 2018119046/02 (029920) : заявлено 23.05.2018 : опубликовано 21.03.2019 / Протопопов Е. В., Козырев Н. А., Крюков Р. Е., Михно А. Р., Усольцев А. А., Хомичева В. Е. ; патентообладатель ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет».
301. Патент № 2683164 Российская Федерация, МПК В23 К35/362. Флюс для механизированной сварки и наплавки сталей : № 2018117404/02 (027090) : заявлено 10.05.2018 : опубликовано 26.03.2019 / Крюков Р. Е., Козырев Н. А., Усольцев А. А., Михно А. Р., Козырева О. А. ; патентообладатель ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет».
302. Патент № 2566235 Российская Федерация, МПК В23 К35/362. Флюс для сварки и наплавки : № 2014122213/02(036019) : заявлено 30.05.2014 : опубликовано 20.10.2015 / Козырев Н. А., Галевский Г. В., Крюков Р. Е., Козырева О. А., Шурупов В. М., Титов Д. А. ; патентообладатель ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет».
303. Патент № 2566236 Российская Федерация, МПК В23 К35/362. Флюс для сварки и наплавки : № 2014122214/02 (036020) : заявлено. 30.05.2014 : опубликовано 20.10.2015 / Козырев Н. А., Галевский Г. В., Крюков Р. Е., Козырева О. А., Махин Д. И., Осетковский И. В., Шурупов В. М. ; патентообладатель ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет».
304. Патент № 2625153 Российская Федерация, МПК В23 К35/362. Флюс для сварки и наплавки : № 2015156113/02 (086517) : заявлено 25.12.2015 : опубликовано 30.06.2017 / Протопопов Е. В., Козырев Н. А., Галевский Г. В., Якушевич Н. Ф., Крюков Р. Е., Козырева О. А., Проводова А. А.,

Осетковский И. В., Гусев А. И. ; патентообладатель ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет».

305. Патент № 2683166 Российская Федерация, МПК В23 К35/362. Флюс для механизированной сварки и наплавки сталей : № 2018117406/02 (027092) : заявлено 10.05.2018 : опубликовано 26.03.2019 / Крюков Р. Е., Козырев Н. А., Усольцев А. А., Козырева О. А., Михно А. Р. ; патентообладатель ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет».
306. Патент № 2682515 Российская Федерация, МПК В23 К35/362. Флюс для механизированной сварки и наплавки сталей : № 2018119045/02 (029919) : заявлено 23.05.2018 : опубликовано 19.03.2019 / Уманский А. А., Козырев Н. А., Крюков Р. Е., Думова Л. В., Козырева О. А., Усольцев А. А., Михно А. Р. ; патентообладатель ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет».

Приложения

Акционерное Общество
«Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций имени Н.Е. Крюкова»



Утверждаю:
Технический директор

Тимофеев И.Ф.

27.04.2019 г.

А К Т внедрения в производство

Комиссия в составе: председатель Бычков С.В. – зам.технического директора по тех. вопросам, члены комиссии: Ануфриев О.А. – главный технолог, Ковальский И.Н. – главный сварщик составили настоящий акт о том, что результаты научно-исследовательской работы (авторский коллектив ученых ФГБОУ ВО «СибГИУ» Крюков Р.Е., Козырев Н.А. и др.) об эффективности применения во флюсах фторсодержащих соединений для удаления водорода из металла сварного шва и влияния химического состава углеродсодержащих флюсовым материалов на физико-механические свойства сварных швов и наплавленных слое внедрены в условиях производства и защищены патентами. Созданы флюс-добавки к сварочным флюсам, обладающие рафинирующими и газозащитными свойствами на основе пыли газоочистки алюминиевого производства (патенты РФ № 2484936, 2564801).

При введении разработанной углеродфторсодержащей добавки во флюсы АН-348, АН-60, АН-67 снижается концентрация водорода и газонасыщенность сварного шва. Разработан новый состав и предложены рекомендации по созданию технологии приготовления углеродфторсодержащей добавки ФД-УФС для сварочных флюсов из техногенных отходов – пыли газоочистки алюминиевого производства.

Экспериментально установлено положительное влияние введения в сварочные флюсы АН-348, АН-60, АН-67 флюс-добавки ФД-УФС на структуру и ударную вязкость металла сварных швов при отрицательных температурах. Использование флюс-добавки ФД-УФС при сварке стали 09Г2С под флюсом АН-348 увеличивает показатели ударной вязкости КС_U⁻⁴⁰ на 80 %, АН-60 КС_U⁻²⁰ - на 40 %, АН-67 КС_U⁻²⁰ - на 40 %. Такое повышение ударной вязкости достигается без роста концентрации углерода в сварном шве введением в состав флюсов до 6% углеродфторсодержащей добавки.

Технологические приемы сварки под флюсами АН-348, АН-60, АН-67 с углеродфторсодержащей добавкой ФД-УФС доведены до промышленного использования, и установлено оптимальное количество вводимой во флюсы добавки (6%). На основании экспериментальных исследований разработаны технические условия ТУ 5929-007-01395874-2015 для подготовки и использования углеродфторсодержащей флюс-добавки, предназначенной для повышения ударной вязкости металла сварного шва.

Использование указанных результатов позволяет повысить качество металлоизделий и получить годовой экономический эффект 2,17 млн. руб.

Председатель комиссии

Бычков С.В.

Члены комиссии:

Ануфриев О.А.

Ковальский И.Н.

ООО «Регионстрой»

Общество с ограниченной ответственностью
«Регионстрой»
654041, Россия, г. Новокузнецк,
ул. Кутузова, 37а
ИНН 4238014744 КПП 421701001

тел. (3843) 74-70-13

Утверждаю:

Первый заместитель
генерального директора

Л.А.Годик

2021г.

А К Т**опробования научно-технических результатов**

Мы нижеподписавшиеся, начальник управления проектных разработок Фейлер С.В. и главный специалист управления проектных разработок Лазаревский П.П. составили настоящий акт о том, что в условиях Западно-Сибирского электрометаллургического завода на основе научно-технических рекомендаций коллектива авторов ФГБОУ ВО «СибГИУ» (ответственный исполнитель Крюков Р.Е.) и ООО «Регионстрой» (ответственный исполнитель Лазаревский П.П.), полученных в рамках договорных работ с ООО «Регионстрой», произведены опытные партии флюсов, изготовленных из обогащенного шлакового щебня от производства ферросиликомарганца со следующим химическим составом, мас. %: Al_2O_3 6,91-9,62; CaO 22,85-31,70; SiO_2 46,46-48,16; FeO 0,27-0,81; MgO 6,48-7,92; MnO 8,01-8,43; F 0,28-0,76; Na_2O 0,26-0,36; K_2O до 0,62; S 0,15-0,17; $P \leq 0,01$.

В результате комплекса испытаний (определение химического состава, металлографическое исследование, определение механических свойств) и опробования применения флюса опытной партии при наплавке стальных изделий сделано заключение, что данный материал, полученный из обогащенного шлакового щебня производства ферросиликомарганца обладает высокими сварочно-технологическими свойствами и может быть использован в качестве аналога-заменителя флюса марки АН-348 по ГОСТ Р 52222-2004.

На основе рекомендаций разработаны технические условия ТУ 20.59.56.120-001-14796818-2020 «Флюс для наплавки марки НФП».

В условиях Западно-Сибирского электрометаллургического завода планируется серийное производство флюса марки НФП в III квартале 2021г.

Начальник управления проектных разработок

Фейлер С.В.

Главный специалист управления проектных разработок

Лазаревский П.П.

Акционерное Общество
«Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций имени Н.Е. Крюкова»



Утверждаю:
Технический директор

Тимофеев И.Ф.

20/9 г.

А К Т внедрения в производство

Комиссия в составе:

председатель Бычков С.В. – зам.технического директора по тех. вопросам,
члены комиссии: Ануфриев О.А. – главный технолог,
Ковальский И.Н. – главный сварщик

составили настоящий акт о том, что результаты научно-исследовательской работы (авторский коллектив ученых ФГБОУ ВО «СибГИУ» Крюков Р.Е., Козырев Н.А. и др.) об эффективности применения флюсов на основе шлака силикомарганца и углеродфторсодержащих добавок к ним внедрены в условиях предприятия и защищены патентами РФ 2576717, 2579412, 2643027, 2643026.

Для изготовления флюса использовали шлак производства силикомарганца с химическим составом, мас. %: Al_2O_3 6,91-9,62; CaO 22,85-31,70; SiO_2 46,46-48,16; FeO 0,27-0,81; MgO 6,48-7,92; MnO 8,01-8,43; F 0,28-0,76; Na_2O 0,26-0,36; K_2O до 0,62; S 0,15-0,17; $P \leq 0,01$;

Показана принципиальная возможность использования шлака производства силикомарганца фракции 0,45 – 2,5 мм для изготовления сварочных флюсов. При этом определено, что возможно использование пылевидной фракции (менее 0,45мм) до 30% с сохранением сварочно-технологических свойств флюса.

Для снижения уровня загрязненности металла сварного шва оксидными неметаллическими включениями и повышения механических свойств сварного шва, предложено вводить во флюсы на основе шлака производства силикомарганца углеродфторсодержащую добавку ФД-УФС в количестве 2-8%. Введение добавки ФД-УФС снижает уровень загрязненности неметаллическими включениями, уменьшая их размер и количество.

Использование разработанного флюса и флюс-добавки взамен флюса марки АН-348 при сварке и наплавке металлоизделий из низкоуглеродистой стали позволило получить годовой экономический эффект в размере 1,3 млн. руб.

Председатель комиссии

Бычков С.В.

Члены комиссии:

Ануфриев О.А.

Ковальский И.Н.

Общество с ограниченной ответственностью

**«Вест 2002»**

ИНН/КПП 4217049873/421701001

Юр. адрес: г. Новокузнецк, ул. Рябоконева, д.16 корп. 2, стр. № 53

почт. адрес: 654041, г. Новокузнецк, а/я 318

факс (3843) 77-76-77, E-mail: vest2002@mail.ru

Исх № 57

От 15.10.2019 г.

А К Т**использования опытных сварочных флюсов**

Настоящий акт составили о том, что на предприятии использовались флюсы на основе шлака силикомарганца с химическим составом, мас. %: 6,91-9,62 Al_2O_3 ; 22,85-31,70 CaO ; 46,46-48,16 SiO_2 ; 0,27-0,81 FeO ; 6,48-7,92 MgO ; 8,01-8,43 MnO ; 0,28-0,76 F ; 0,26-0,36 Na_2O ; до 0,62 K_2O ; 0,15-0,17 S ; $\leq 0,01P$; (патенты РФ: №2576717, 2579412, 2643027, 2643026) при восстановительной электродуговой наплавке рабочих поверхностей дробилок и шнеков.

При наплавке использовалась фракция флюса 0,45 – 2,5 мм. При этом во флюсы, на основе шлака производства силикомарганца, была введена углеродфторсодержащая добавка ФД-УФС в количестве 6%. Введение добавки ФД-УФС привело к снижению загрязненности наплавленного металла неметаллическими включениями с уменьшением их размера и исключению появления дефектов поверхности, связанных с процессом кристаллизации металла шва.

Стоимость опытного флюса ниже аналогов на 20-25%, что позволяет снизить рентабельность производства ремонтно-восстановительных работ по износостойкой наплавке.

Генеральный директор, д.т.н
ООО «Вест 2002»

Райков С. В.



Утверждаю:
Директор
ООО «ЭлСиб»
Шамотин С.В.



2019 г.

А К Т

использования сварочных флюсов на основе шлака производства силикомарганца

Комиссия в составе:

председатель

члены комиссии:

- Соколов П.Д. технический директор,
- Ниренберг С.И. ведущий инженер по сварке,
- Паромов Е.О. начальник цеха

составили настоящий акт о том, что в условиях предприятия опробовались и использовались сварочные флюсы на основе шлаков силикомарганца с химическим составом, мас.%, $6,91-9,62 \text{ Al}_2\text{O}_3$, $22,85-31,70 \text{ CaO}$, $46,46-48,16 \text{ SiO}_2$, $0,27-0,81 \text{ FeO}$, $6,48-7,92 \text{ MgO}$, $8,01-8,43 \text{ MnO}$, $0,28-0,76 \text{ F}$, $0,26-0,36 \text{ Na}_2\text{O}$, до $0,62 \text{ K}_2\text{O}$, $0,15-0,17 \text{ S}$, $\leq 0,01 \text{ P}$ (патенты РФ №. 2576717, 2579412, 2643027, 2643026) и разработанной на АО «НЗРМК им Н.Е. Крюкова» углеродфторсодержащей флюс-добавки ФД-УФС по ТУ 5929-007-01395874-2015 (защищена патентами РФ 2484936, 2564801).

Наплавка осуществлялась под данными флюсами при ремонтных работах валиков и роликов для рольгангов металлургического оборудования, а так же колесных пар кранов и электроталей на сварочных установках УМН-2М с использованием проволоки 08Г, 08ГС, 35ХГСА на действующих режимах: сила тока 360-400А, напряжение 42-58В, скорость сварки 0,5-0,7 м/мин.

В результате использования материала повысилось качество наплавляемых деталей. Наблюдалось снижение пористости и порообразования с 0,6-1,4% до 0,1% снижение трещинообразования с 0,78 до 0,001%. Применение используемых сварочных флюсов, позволило сократить затраты на материалы при электродуговой наплавке валков на 24-37,3%, а затраты на зачистку и исправление дефектов на 8-16%. В целом экономия (с учетом цены на опытные флюсы) по сравнению с используемыми флюсами АН-348А, АН-67, АН-39С составила 38,44 руб на тонну флюса).

Председатель комиссии

Соколов П.Д.

Члены комиссии:

Ниренберг С.И.

Паромов Е.О.



Утверждаю:
Директор
ООО «ЭлСиб»
Шамотин С.В.

" 10 " 09 2019 г

А К Т

использования опытных порошковых проволок типа Нп-35В9Х3СФ и Нп-25Х5ФМС

Комиссия в составе:

председатель

члены комиссии:

– Соколов П.Д. технический директор,

– Ниренберг С.И. ведущий инженер по сварке,

– Паромов Е.О. начальник цеха

составили настоящий акт о том, что применены порошковые проволоки типа Нп-35В9Х3СФ и Нп-25Х5ФМС содержащие дополнительно в своем составе пыль газоочистки алюминиевого производства с химическим составом, мас. %: $Al_2O_3 = 21-46,23$; $F = 18-27$; $Na_2O = 8-15$; $K_2O = 0,4-6$; $CaO = 0,7-2,3$; $SiO_2 = 0,5-2,48$; $Fe_2O_3 = 2,1-3,27$; $C_{общ} = 12,5-30,2$; $MnO = 0,07-0,9$; $MgO = 0,06-0,9$; $S = 0,09-0,19$; $P = 0,1-0,18$ использовали для наплавки под флюсом (ремонтно-восстановительным работам) прокатных валков АО «ЕВРАЗ Западно-Сибирский металлургический комбинат» эксплуатируемых при высоких температурах и в условиях высокого абразивного износа.

Наплавка осуществлялась на установке УМН-2М под флюсом изготовленным из шлака силикомарганца с химическим составом (мас.%, %: 6,91-9,62 Al_2O_3 , 22,85-31,70 CaO , 46,46-48,16 SiO_2 , 0,27-0,81 FeO , 6,48-7,92 MgO , 8,01-8,43 MnO , 0,28-0,76 F , 0,26-0,36 Na_2O , до 0,62 K_2O , 0,15-0,17 S , $\leq 0,01 P$). Наплавка проводилась на режимах: сила тока 360-400А, напряжение 42-58В, скорость сварки 0,5-0,7 м/мин.

В результате использования опытных порошковых проволок в условиях предприятия снижено трещинообразование с 0,96% до 0,12%, порообразование с 2,3% до 0,1 %

В целом, использование опытных порошковых проволок взамен проволок производства АО «ЕВРАЗ ЗСМК» позволило за счет снижения уровня брака сократить затраты на 18,69 руб на тонну продукции.

Председатель комиссии

Соколов П.Д.

Члены комиссии:

Ниренберг С.И.

Паромов Е.О.

Общество с ограниченной ответственностью

**«Вест 2002»**

ИНН/КПП 4217049873/421701001

Юр. адрес: г. Новокузнецк, ул. Рябоконева, д.16 корп. 2, стр. № 53

почт. адрес: 654041, г. Новокузнецк, а/я 318

факс (3843) 77-76-77, E-mail: vest2002@mail.ru

Исх № 56

От 10.10.2019 г.

А К Т**использования опытных порошковых проволок
для наплавки горношахтного оборудования.**

Настоящий акт составлен о том, что при наплавке износостойких рабочих поверхностей горношахтного оборудования (дробилка сортировочной фабрики Виноградовского угольного разреза КТК) применены порошковые проволоки системы Fe-C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo типа А и В по классификации МИС взамен порошковой проволоки фирмы DRATEC (Германия) марки DT-SG 600 F. Используемые проволоки содержали дополнительно в своем составе пыль газоочистки алюминиевого производства с химическим составом, мас. %: $Al_2O_3 = 21-46,23$; F = 18-27; $Na_2O = 8-15$; $K_2O = 0,4-6$; $CaO = 0,7-2,3$; $SiO_2 = 0,5-2,48$; $Fe_2O_3 = 2,1-3,27$; $C_{общ} = 12,5-30,2$; $MnO = 0,07-0,9$; $MgO = 0,06-0,9$; S = 0,09-0,19; P = 0,1-0,18 и использовались для наплавки под флюсом (ремонтно-восстановительные работы)

Многослойную наплавку пластин производили порошковой проволокой диаметром 5 мм с предварительным подогревом пластин до 350°C, и последующим (после наплавки) замедленным охлаждением под флюсом. Натурные испытания в условиях эксплуатации дробилки показали увеличение стойкости опытных пластин по сравнению с аналогичными, наплавленными проволокой DRATEK, в 1,6-1,8 раза.

Генеральный директор, д.т.н.
ООО «Вест 2002»



Райков С. В.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Сибирский государственный индустриальный университет»

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной
и воспитательной работе,
д.т.н., профессор

М.В. Темлянецв
«12» 02 2022 г.



АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы в учебный процесс

Результаты диссертационной работы «Физическая природа и закономерности формирования структуры, свойств стальных сварных соединений и электродуговых покрытий, получаемых с применением углеродфторсодержащих материалов», выполненной доцентом, к.т.н. Романом Евгеньевичем Крюковым, внедрены в учебный процесс на кафедре материаловедения, литейного и сварочного производства (выписка из протокола заседания кафедры № 11 от 17.02.2022 г.).

Новые данные по влиянию углеродфторсодержащих материалов на структурно-фазовое состояние и свойства металла сварных швов и наплавленных слоев электродуговых покрытий, физические основы промышленных технологий электродуговой сварки и наплавки, с применением углеродфторсодержащих порошковых проволок и флюсов, обеспечивающих получение стальных сварных швов и наплавленных покрытий с особыми свойствами (повышенной ударной вязкости при низких температурах, твердости, износостойкости) используются в учебном процессе при подготовке бакалавров, магистров, обучающихся по направлению 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» направленность (профиль) «Материаловедение и технология конструкционных и функциональных материалов», 22.03.02 «Металлургия», направленность (профиль) «Металлургия сварочного производства», 22.04.02 «Металлургия», а также аспирантов по специальности 03.06.01 Физика и астрономия, направленность (профиль) «Физика конденсированного состояния», 15.06.01 Машиностроение, направленность (профиль) «Сварка, родственные процессы и технологии».

Начальник управления научных исследований,
к.т.н., доцент

 А.И. Куценко

Начальник учебного отдела,

 Д.А. Фадеева

Ученый секретарь кафедры материаловедения,
литейного и сварочного производства,
к.т.н., доцент

 А.А. Усольцев