

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Новокузнецк – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский государственный индустриальный университет»

Научный консультант

Громов Виктор Евгеньевич, доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Колубаев Евгений Александрович, доктор технических наук, директор, федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук», г. Томск

Смирнов Александр Николаевич, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Технологии машиностроения», федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева», г. Кемерово

Зайцев Александр Иванович, доктор физико-математических наук, профессор, директор Центра физической химии, материаловедения, биметаллов и специальных видов коррозии, федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина», г. Москва

Ведущая организация

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск

Защита состоится «6» сентября 2022 года в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 212.252.04 при ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет» по адресу: 654007, г. Новокузнецк, Кемеровская область - Кузбасс, ул. Кирова, зд. 42. Тел: (3843) 77-79-79; Факс: (3843) 46-57-92.

E-mail: d212_252_04@sibsiu.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», <http://www.sibsiu.ru>

Автореферат разослан «__» июня 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н., профессор



Горюшкин
Владимир Федорович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 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.

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, М. 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 со-

здания оптимальной структуры сварных швов и связаны с работами В.И. Лыска, 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 горношахтного 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. Диссертационная 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 (про-

филь) «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 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, 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 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. 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, подтвержда-

ет положительное влияние углеродфторсодержащих материалов на комплекс физико-механических свойств металла.

5. Результаты практического апробирования разработанных физических основ 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 Shimadzu XRD-7000s).

Определение химических составов металла сварного шва, а также флюсов и шлаков проводилось на рентгенофлюоресцентном 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 эксперименталь-

ных 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 проведении 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 сталеплавильщиков, Электросталь, 2016; XII Международной конференции «НЕМs-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 сталеплавильщиков, 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 конфе-

ренция «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 печатной работе, 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 список литературы из 306 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы исследования, показана степень ее разработанности, определены цель и задачи исследований, сформулирована научная новизна и практическая значимость, описана методология и методы исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, представлены сведения об апробации, публикациях и структура диссертации.

В главе 1 рассмотрены механизмы и физическая природа влияния различных факторов на структурно-фазовое состояние и свойства металла сварных швов и наплавленных слоев, выполненных электродуговым способом.

Глава 2 посвящена установлению и научному обоснованию механизмов и физической природы влияния углеродфторсодержащих материалов на макро-, микроструктуру и свойства металла стальных сварных швов и наплавленных слоев. Проведены теоретические исследования восстановительных свойств различных раскислителей, проведена оценка термодинамической вероятности протекания реакций в системе расплав металла шва – оксидный расплав – газ.

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, CO₂ и существенным образом влиять на микроструктуру металла шва посредством снижения общего содержания неметаллических включений.

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 целях удаления водорода, снижения количества дефектов микроструктуры металла, при электродуговой наплавке и сварке под флюсом, использование в составе фторсодержащих флюсовых материалов соединения криолита (Na₃AlF₆)

более целесообразно в сравнении с флюоритом (CaF_2), поскольку его прямое взаимодействие с водородом и кислородом металла более вероятно в стандартных условиях.

Исследовано влияние углеродфторсодержащих флюсовых материалов на макро-, микроструктуру содержание кислорода, водорода и физико-механические свойства металла сварных швов и наплавленных слоев.

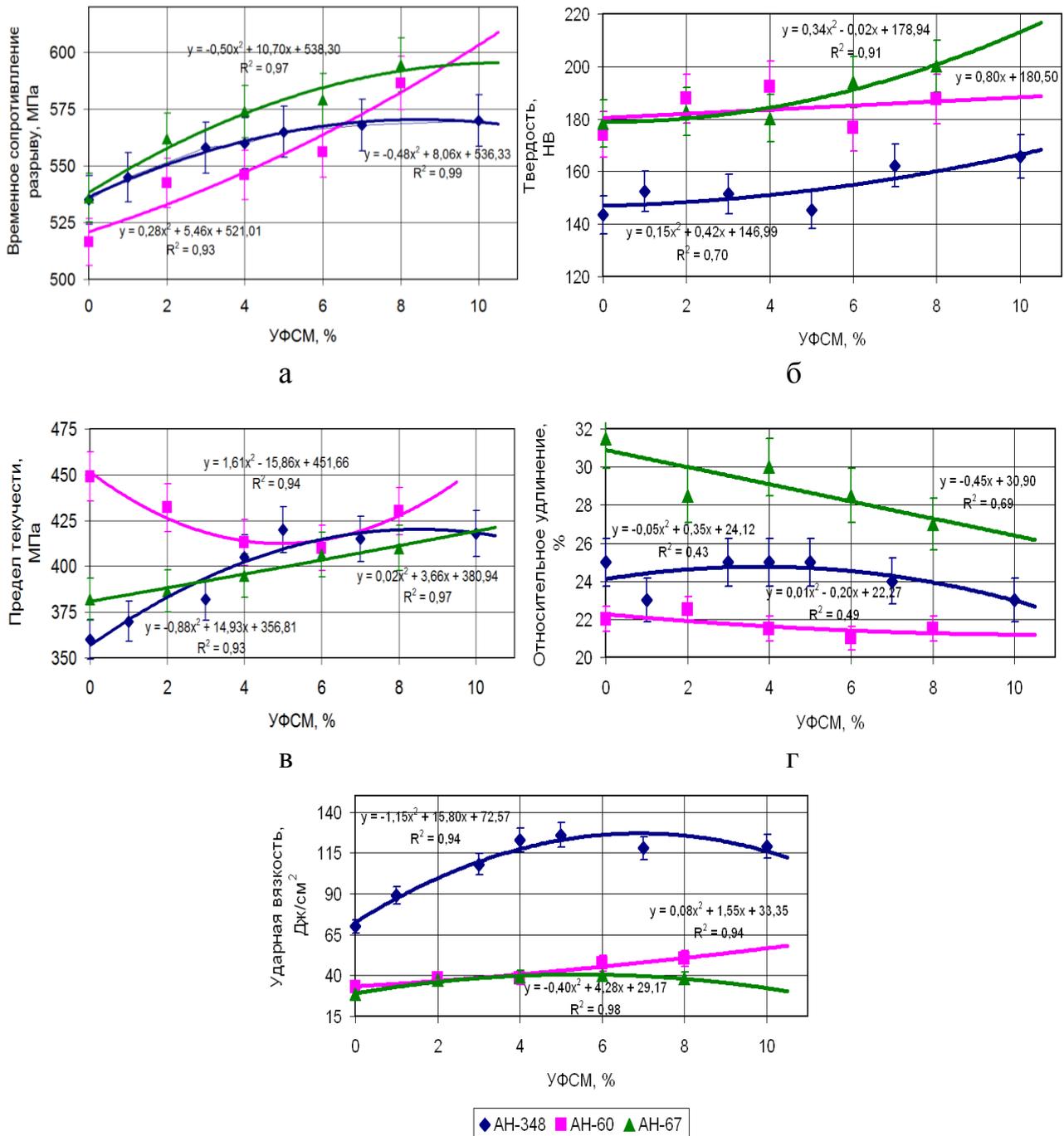
В качестве углеродфторсодержащего материала для добавки использована мелкодисперсная пыль электрофильтров алюминиевого производства с химическим составом, масс. %: $\text{Al}_2\text{O}_3 = 21\text{--}46,23$; $\text{F} = 18\text{--}27$; $\text{Na}_2\text{O} = 8\text{--}15$; $\text{K}_2\text{O} = 0,4\text{--}6$; $\text{CaO} = 0,7\text{--}2,3$; $\text{SiO}_2 = 0,5\text{--}2,48$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2,1\text{--}3,27$; $\text{C}_{\text{общ}} = 12,5\text{--}30,2$; $\text{MnO} = 0,07\text{--}0,9$; $\text{MgO} = 0,06\text{--}0,9$; $\text{S} = 0,09\text{--}0,19$; $\text{P} = 0,1\text{--}0,18$, которую смешивали с жидким стеклом и в количестве от 1 до 10 % добавляли во флюсы АН-348, АН-60, АН-67. С использованием различных композиций флюсов и добавки проводили электродуговую сварку листовой стали марки 09Г2С.

В металле сварных швов, выполненных с применением флюса АН-348 с добавкой УФСМ, размер неметаллических включений значительно меньше, чем без добавки. В металле сварного шва присутствуют вытянутые частицы сульфидов и оксисульфидов. При сварке с применением флюса АН-60 без добавки УФСМ 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 существенно меньше, чем при сварке под флюсом АН-348. При сварке с применением флюса АН-67 введение углеродфторсодержащей добавки во флюс обеспечивает снижение уровня загрязненности металла неметаллическими включениями.

На рисунке 1 представлены зависимости физико-механических свойств металла сварных швов от содержания углеродфторсодержащего материала (УФСМ) во флюсе.

Введение во флюсы АН-348, АН-60 и АН-67 УФСМ способствует повышению временного сопротивления разрыву металла сварного шва (рисунок 1 а). При использовании флюса АН-438 добавка УФСМ 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 УФСМ 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 УФСМ в количестве 8% обеспечивает повышение временного сопротивления разрыву металла сварного шва с 536 до 594,5 МПа, на 11%.

Зависимости влияния добавки из УФСМ на твердость металла сварных швов показаны на рисунке 1 б. Увеличение содержания во флюсе добавок УФСМ приводит к росту на 10 – 15% твердости металла сварного шва.



Д

а – временное сопротивления разрыву, б – твердость, в – предел текучести, г – относительное удлинение, д – ударная вязкость

Рисунок 1 – Зависимости механических свойств металла сварных швов от содержания во флюсах УФСМ

Введение во флюсы АН-348 и АН-67 УФСМ приводит к повышению предела текучести металла сварного шва (рисунок 1 в). При использовании флюса АН-348 добавка УФСМ в количестве 10 % приводит к росту предела текучести металла сварного шва с 360 до 418 МПа, на 16 %. Для флюса АН-67 добавка УФСМ 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 УФСМ наблюдается некоторое снижение (до 8 %) предела текучести металла сварного шва, причем минимум этого показателя соответствует введению 6 % УФСМ.

На относительное удлинение введение во флюсы добавок из УФСМ не оказывает существенного влияния (рисунок 1 г). Наблюдается некоторая тенденция (в среднем 3 – 5 %) к снижению этого показателя при росте содержания добавки во флюсах.

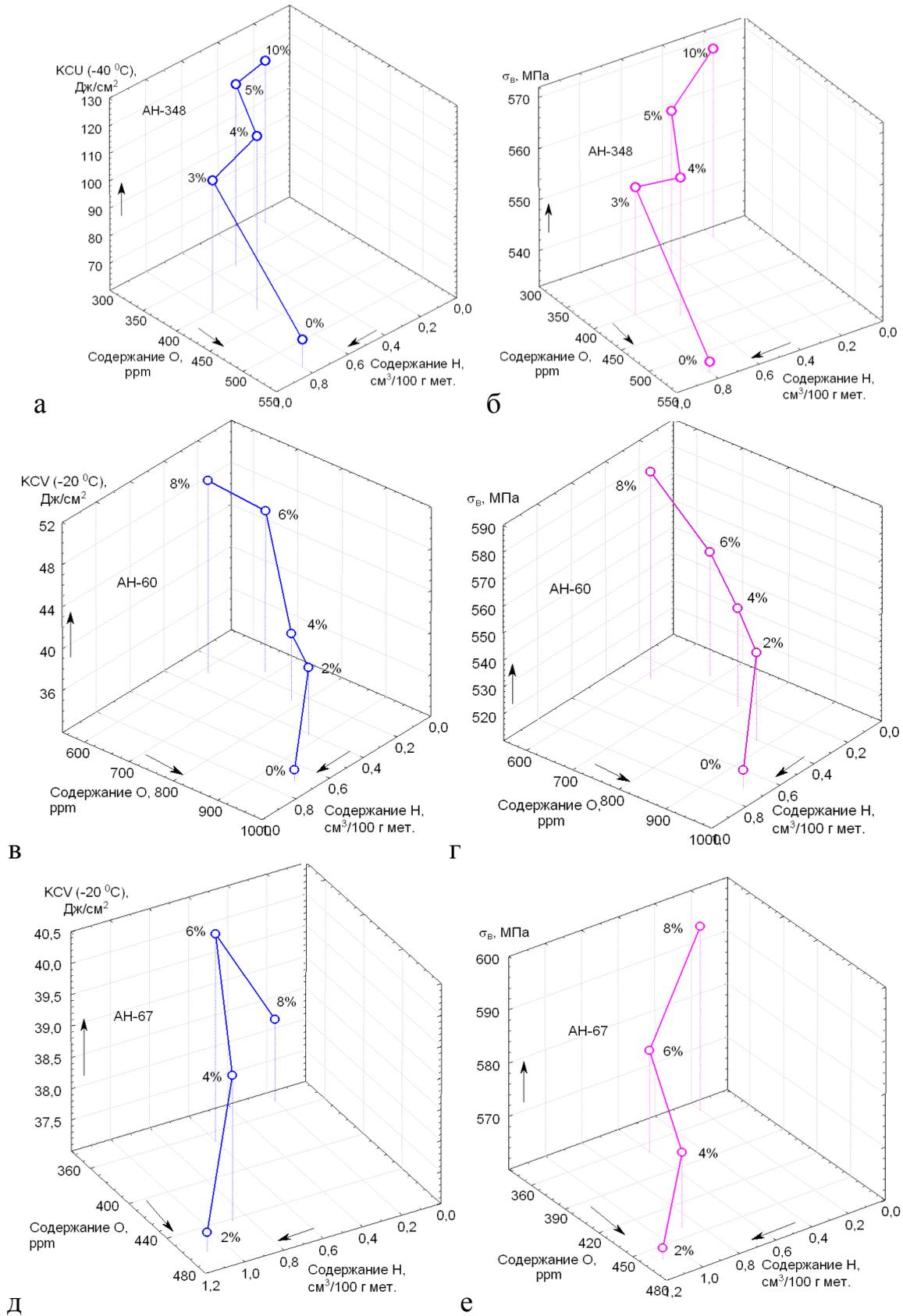
Наиболее сильный эффект введение во флюсы УФСМ оказывает на ударную вязкость металла сварного шва при отрицательных температурах (рисунок 1 д). При введении добавки в количестве 5 % во флюс АН-348 ударная вязкость КСУ при температуре $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ повышается на 80 %, при введении 6 % добавки во флюс АН-60 ударная вязкость КСВ при температуре $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ повышается на 42 %, при введении 6 % добавки во флюс АН-67 ударная вязкость КСВ при температуре $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ повышается на 41 %.

Установлено, что при общем снижении загрязненности неметаллическими включениями металла сварных швов для всех исследуемых свойств (ударная вязкость (рисунок 2 а, в, д), временное сопротивление разрыву (рисунок 2 б, г, е), предел текучести, твердость, относительное удлинение) 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), производство которых по ТУ 5929-007-01395874-2015 реализовано в условиях АО «Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций».



а, б – АН-348, в, г – АН-60, д, е – АН-67,

Рисунок 2 – Зависимости ударной вязкости и временного сопротивления разрыву металла сварного шва от содержания кислорода и водорода при использовании флюсов АН-348, АН-60, АН-67 с различным количеством углерод-фторсодержащих добавок

В главе 3 рассмотрены механизмы и закономерности повышения абразивной износостойкости электродуговых покрытий, наплавленных с применением углеродфторсодержащих порошковых проволок.

Исследовано влияния УФСМ на макро-, микроструктуру, твердость и абразивную износостойкость наплавки порошковой проволоки системы Fe-C-Si-Mn-Cr-V-Mo (Нп-25Х5ФМС). В качестве материала для сравнения выбран состав, в котором вместо углеродфторсодержащей добавки используется аморфный углерод (образцы серии № 401). Наплавку проводили на пластины из стали 09Г2С в 6 слоев под флюсом АН-67 при силе тока 600 А, скорости наплавки 15 м/ч и напряжении 32 В. В таблице 1 представлен химический состав наплавленного металла исследуемых образцов.

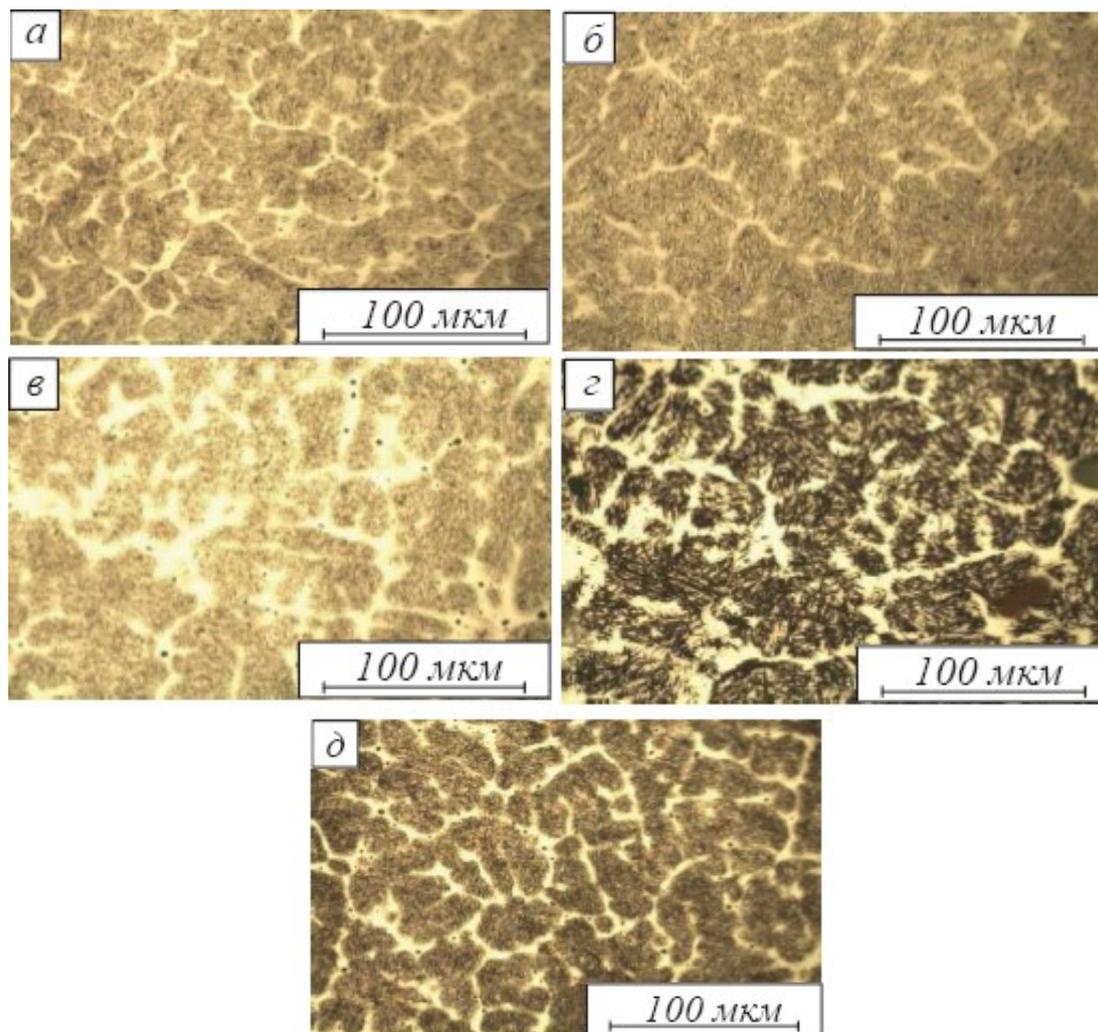
Таблица 1 – Химический состав наплавленного металла исследуемых образцов

№	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

Микроструктура металла наплавленных слоев представлена на рисунке 3. Металлографические исследования показывают, что наплавленный порошковой проволокой марки 25Х5ФМС слой, 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.

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.

В результате проведенных исследований установлено, что увеличение содержания в порошковой проволоке УФСМ 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 наплаваемого слоя происходит как за счет соединений водорода с фтором, так и за счет экстрагирования его пузырьками оксида углерода (II) и оксида углерода (IV).



а – 401, б – 402, в – 405, г – 406, д – 407

Рисунок 3 – Микроструктура металла наплавленных слоев образцов

На рисунке 4 представлена зависимость износа от твердости металла наплавленных слоев. Для наплавки порошковой проволокой системы Fe-C-Si-Mn-Cr-V-Mo исследуемого состава характерна обратно-пропорциональная зависимость износа от твердости металла.

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.

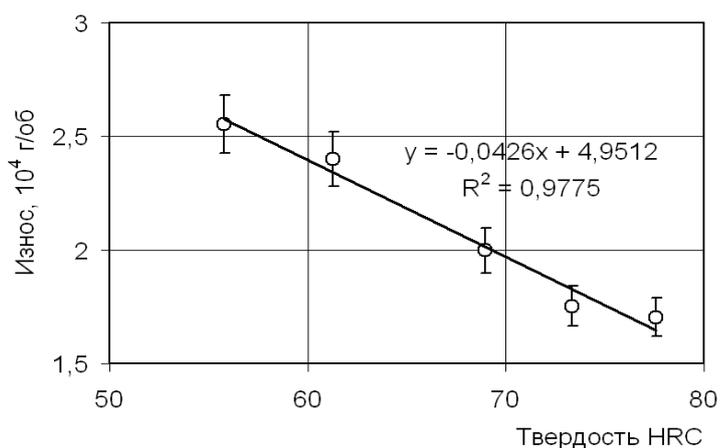


Рисунок 4 – Зависимость износа от твердости металла наплавленных слоев

Проведено исследование влияния УФСМ на макро-, микроструктуру, твердость и абразивную износостойкость наплавов порошковой проволоки системы Fe-C-Si-Mn-Cr-W-V (ПП-Нп-35В9Х3СФ). Образец сравнения № 403 содержал аморфный углерод, экспериментальные образцы №№ 404 – 410 различное количество УФСМ. Химический состав наплавленного металла представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав наплавленного металла

Образец	Массовая доля элементов, масс. %												
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	V	W	Al	Co
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
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
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
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
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

Слои, наплавленные порошковой проволокой марки 35В9Х3СФ имеют 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.

На рисунке 5 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. Установлено, что увеличение содержания в порошковой проволоке углеродфторсодержащего материала сопровождается снижением содержания водорода с 4,4 до 1,2 см³/100 г, т.е. фактически в 3,7 раза.

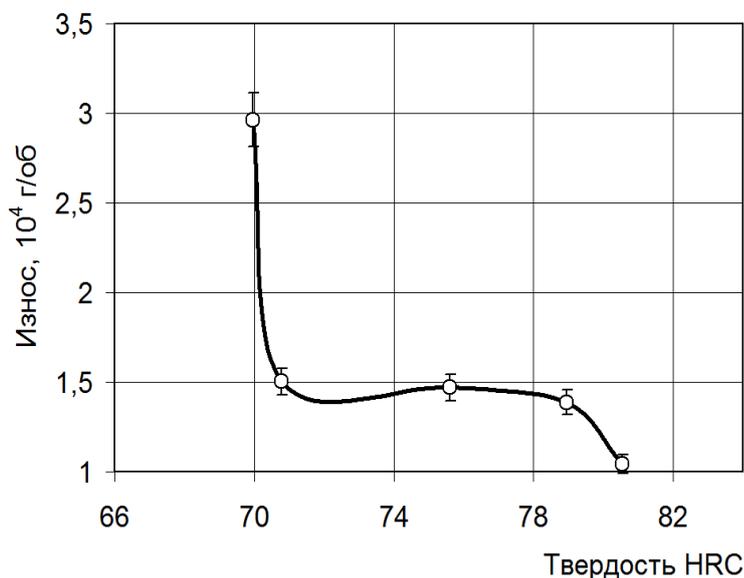


Рисунок 5 – Зависимость износа от твердости металла наплавленных слоев

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.

Минимальная твердость характерна для образца 403. Он содержит минимальное количество С, 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.

УФСМ, обладая восстановительной способностью, расширяют возможность применения в составе порошковых проволок различных рудных материалов. В связи с этим проведены исследования макро-, микроструктуры, твердости и абразивной износостойкости наплавов, выполненных с применением проволоки, содержащей вольфрамовые руды, пыли газоочистки производства феррохрома (в качестве восстанавливаемого компонента – оксида хрома), марганецсодержащие отходы ферросплавного производства. В результате проведенных исследований доказана перспективность применения УФСМ для реализации концепции прямого легирования металла наплавленных слоев. Для практического применения получены зависимости твердости (НВ) и износа (И) металла наплавленного слоя от его химического состава:

$$\text{НВ} = -288,88 + 336,15[\text{C}] + 294,98[\text{Mn}] + 112,86[\text{Si}] + 136,75[\text{Al}] - 377,73[\text{Cu}], \text{ (погрешность аппроксимации составляет } 3,75 \%)$$

$$\text{И} = -0,001176 + 0,000291[\text{C}] + 0,000981[\text{Mn}] + 0,000262[\text{Si}] - 0,000766[\text{Cu}], \text{ (погрешность аппроксимации составляет } 6,4 \%)$$

На основе проведенных исследований разработаны и защищены патентами РФ (№№ 2661126, 2623981, 2579328) составы шихт для порошковых проволок. 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. На основе полученных результатов разработан состав шихты для порошковой проволоки, который защищен патентом РФ № 2681052.

Исследовано влияние УФСМ на микроструктуру и свойства металла, наплавленного с помощью порошковой проволоки системы Fe-C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo, слоев. Проведено 2 серии экспериментов. В таблице 3 представлен состав металла наплавленных слоев первой серии экспериментов, в которой многослойную (6 слоев) наплавку образцов производили на пластины из стали 09Г2С с предварительным подогревом последних до 350 °С и дальнейшим (после наплавки) замедленным охлаждением.

Таблица 3 – Химический состав металла (первой серии экспериментов) слоев, наплавленных порошковой проволокой системы Fe–C–Si–Mn–Cr–Ni–Mo

№ образца	Содержание элементов, % масс.									
	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Al	Co	Cu	W
Г3	0,09	0,45	0,53	3,18	0,3	0,15	0,01	0,01	0,05	–
Г5	0,40	0,72	0,84	5,26	0,52	0,42	0,02	0,1	0,07	0,001
Г6	0,45	0,8	0,77	4,98	0,5	0,56	0,02	0,11	0,07	0,001
Г7	0,27	0,78	0,77	5,5	0,48	0,61	0,02	0,08	0,1	0,001
Г8	0,38	0,62	0,8	4,98	0,47	0,82	0,02	0,09	0,07	0,001
Г9	0,19	0,77	0,61	4,17	0,38	0,34	0,108	0,051	0,07	0,001
Г10	0,19	0,63	0,65	4,06	0,38	0,3	0,066	0,056	0,08	0,001
Г11	0,20	0,59	0,61	4,12	0,38	0,3	0,031	0,121	0,06	0,001
Г12	0,20	0,64	0,6	4,03	0,39	0,3	0,052	0,199	0,08	0,001
Г13	0,20	0,59	0,56	0,01	0,33	0,3	0,019	0,053	0,1	7,74
Г14	0,20	0,55	0,49	0,01	0,34	0,26	0,025	0,071	0,09	7,42
Г15	0,20	0,58	0,52	0,01	0,34	0,28	0,057	0,071	0,09	7,55
Г16	0,21	0,55	0,52	0,01	0,35	0,27	0,054	0,061	0,08	7,65
Г131	0,26	0,78	1,49	7,1	0,39	0,32	0,082	0,001	0,07	0,001
Г141	0,22	0,73	1,38	5,95	0,32	0,29	0,095	0,001	0,09	0,001
Г151	0,26	0,75	1,23	6,3	0,32	0,3	0,085	0,001	0,09	0,001
Г161	0,26	0,75	1,16	6,06	0,34	0,3	0,077	0,001	0,09	0,001
Г17	0,13	0,56	0,91	3,94	0,25	0,26	0,02	0,003	0,08	0,03
Г18	0,17	0,61	1,2	6,0	0,37	0,39	0,014	0,002	0,1	0,025
Г19	0,17	0,54	1,19	5,9	0,37	0,38	0,009	0,002	0,01	1,64
Г20	0,10	0,49	0,92	4,15	0,23	0,25	0,009	0,004	0,09	0,025
Г21	0,19	0,54	1,15	6,21	0,38	0,4	0,007	0,002	0,09	0,025
Г22	0,23	0,67	0,94	4,18	0,4	0,27	0,03	0,013	0,07	0,04
Г23	0,28	0,61	0,93	3,57	0,39	0,27	0,02	0,02	0,07	4,66
Г24	0,21	0,78	1,01	4,12	0,37	0,26	0,03	0,19	0,07	0,08

В таблице 4 представлен состав металла наплавленных слоев второй серии экспериментов (с пониженным содержанием хрома), в которой наплавку металла производили на пластины из стали марки Ст3 под флюсом АН-26С с предварительным подогревом основного металла до 250 – 300 °С. Наплавку осуществляли сварочным трактором АСАW-1250 с использованием изготовленной порошковой проволоки.

Металлографические исследования показали, 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 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.

Таблица 4 – Химический состав металла (второй серии экспериментов) слоев, наплавленных порошковой проволокой системы Fe–C–Si–Mn–Cr–Ni–Mo

№ 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	0,036	0,017
2	0,25	0,27	0,96	1,65	0,33	0,68	0,60	0,001	0,08	0,09	0,033	0,010
3	0,25	0,28	0,93	1,67	0,54	0,57	0,58	0,001	0,02	0,06	0,029	0,014
4	0,29	0,15	0,92	1,65	0,65	0,60	0,59	0,001	0,05	0,06	0,034	0,012
5	0,23	0,12	0,85	1,45	0,53	0,51	0,68	0,08	0,001	0,05	0,033	0,017
6	0,21	0,23	0,89	1,45	0,54	0,55	0,54	0,03	0,001	0,07	0,031	0,015
7	0,17	0,18	0,85	1,40	0,52	0,54	0,63	0,05	0,001	0,06	0,029	0,016
8	0,17	0,28	0,91	1,32	0,45	0,46	0,59	0,06	0,001	0,06	0,032	0,015
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

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 %.

По результатам многофакторного анализа данных для двух серий экспериментов получены зависимости твердости (HRC) и износа (И) металла наплавленного слоя от содержания легирующих элементов:

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

На рисунке 6 представлены значения твердости и скорости износа металла наплавленных слоев экспериментальных серий образцов, представленных в таблицах 3 и 4. 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.

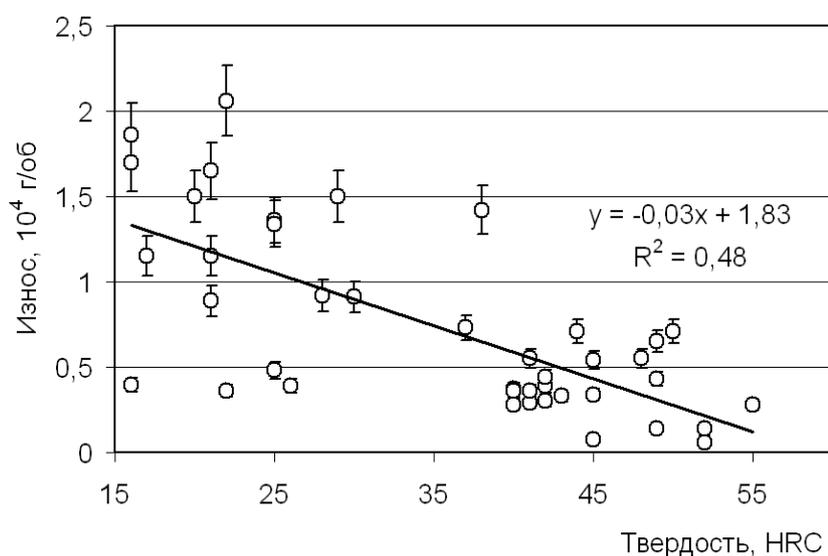


Рисунок 6 – Твердость и скорость износа металла наплавленных слоев экспериментальной серии образцов Fe-C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo

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

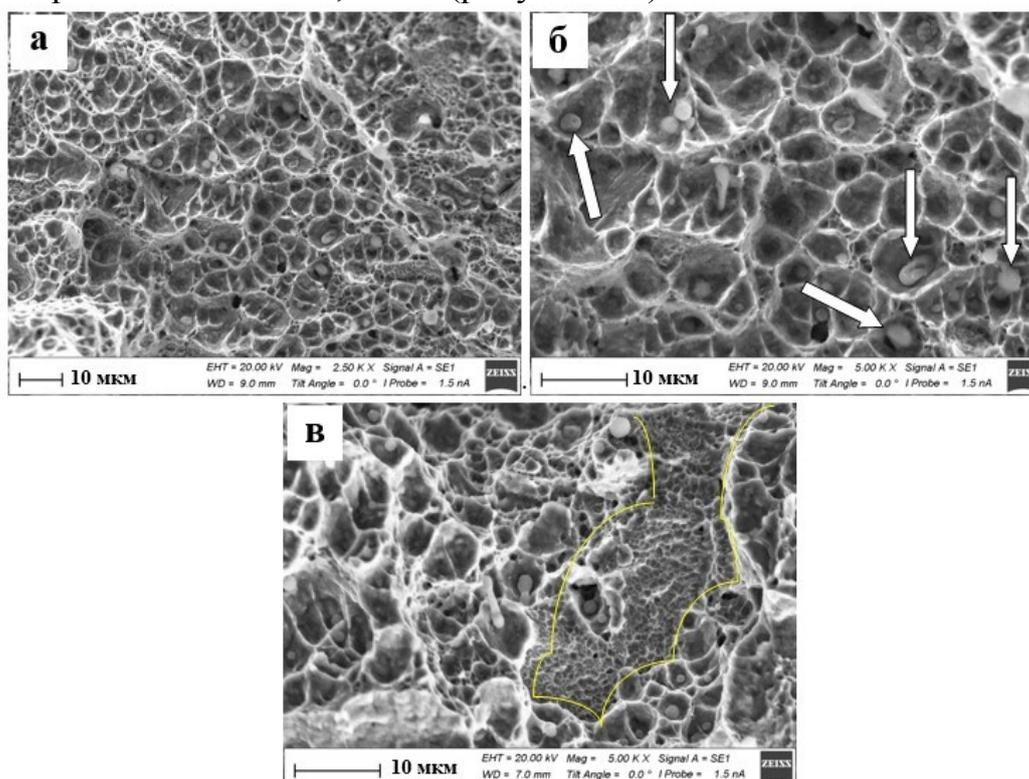
Глава 4 посвящена анализу структурно-фазового состояния, дефектной субструктуры и морфологии поверхности разрушения металла наплавов и сварных швов, выполненных с применением УФСМ.

В первом разделе главы 4 проведено исследование образцов из низкоуглеродистой стали, полученных при наплавке порошковыми проволоками с использованием аморфного углерода (образец №1 – Г3, таблица 3) и углеродфторсодержащей добавки (образец №2 – Г17, таблица 3). Для наплаваемого материала значения твердости второго образца (45 HRC) почти в 2 раза превышают твердость первого, а скорость изнашивания \approx в 3 раза ниже.

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

второй фазы на единицу длины секущей составляет во втором образце $8,2 \text{ мкм}^{-1}$; в первом – $4,8 \text{ мкм}^{-1}$.

При исследовании поверхности разрушения наплавленного металла установлено, что независимо от введения добавки, основным типом структуры являются фасетки вязкого излома. На дне фасеток располагаются частицы второй фазы округлой формы, что свидетельствует о том, что причиной разрушения материала является наличие таких частиц в данном объеме образца. В изломах присутствуют фасетки двух размерных уровней. А именно, фасетки, средние размеры которых составляют $5,5 \text{ мкм}$ (рисунок 7 а, б) и фасетки, средние размеры которых составляют $1,3 \text{ мкм}$ (рисунок 7 в).

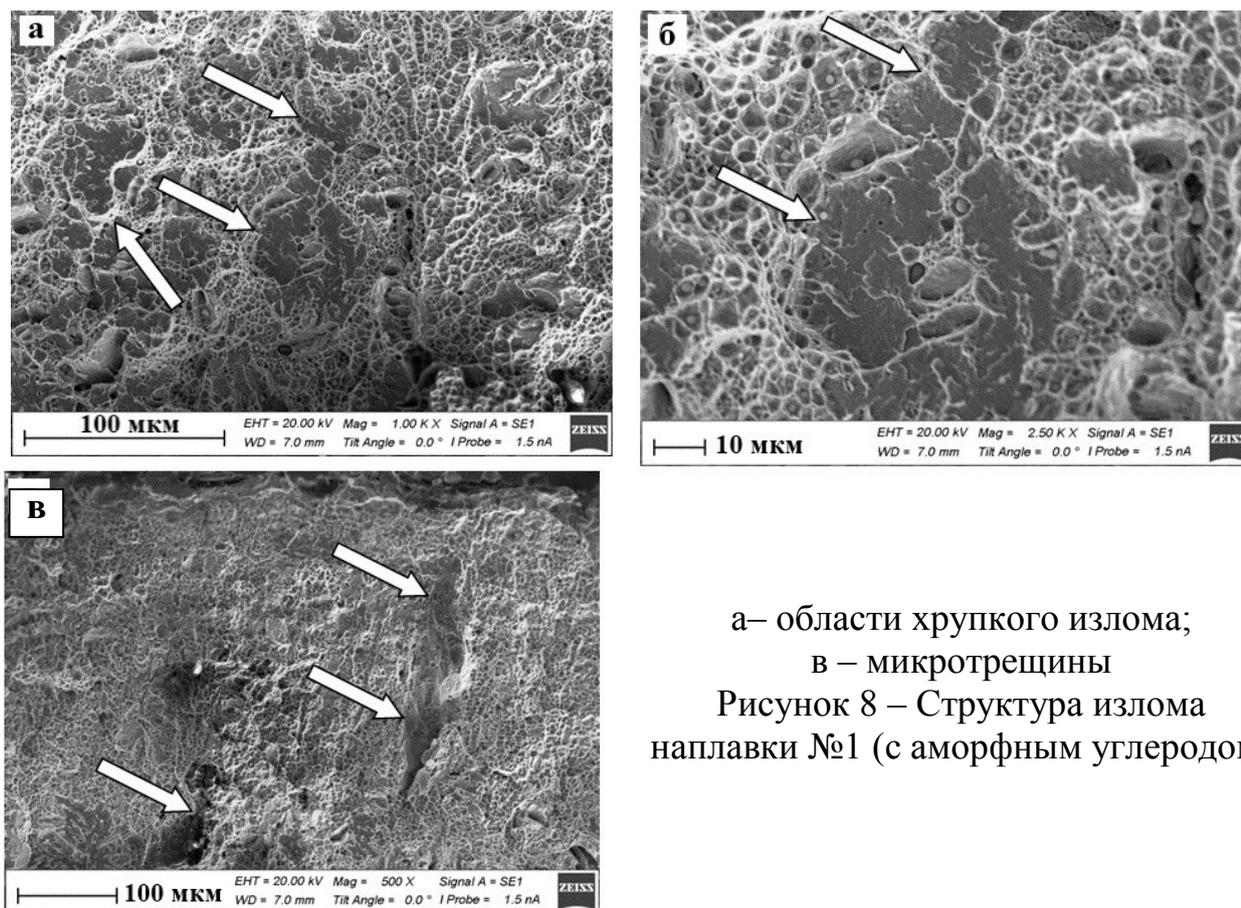


а – наплавка №2 (с УФСМ); б, в – наплавка №1 (с аморфным углеродом) (стрелками на (б) указаны частицы второй фазы, на (в) выделена область излома с фасетками вязкого излома второго (малого) размерного уровня)

Рисунок 7 – Фасетки вязкого излома

Особенностью структуры поверхности излома исследуемых наплавов является наличие областей хрупкого излома (рисунки 8 и 9). В наплавке №1 данные области размерами $20 - 40 \text{ мкм}$ имеют гладкую поверхность и являются участками зарождения трещин. 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.

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.



а– области хрупкого излома;

в – микротрещины

Рисунок 8 – Структура излома наплавки №1 (с аморфным углеродом)

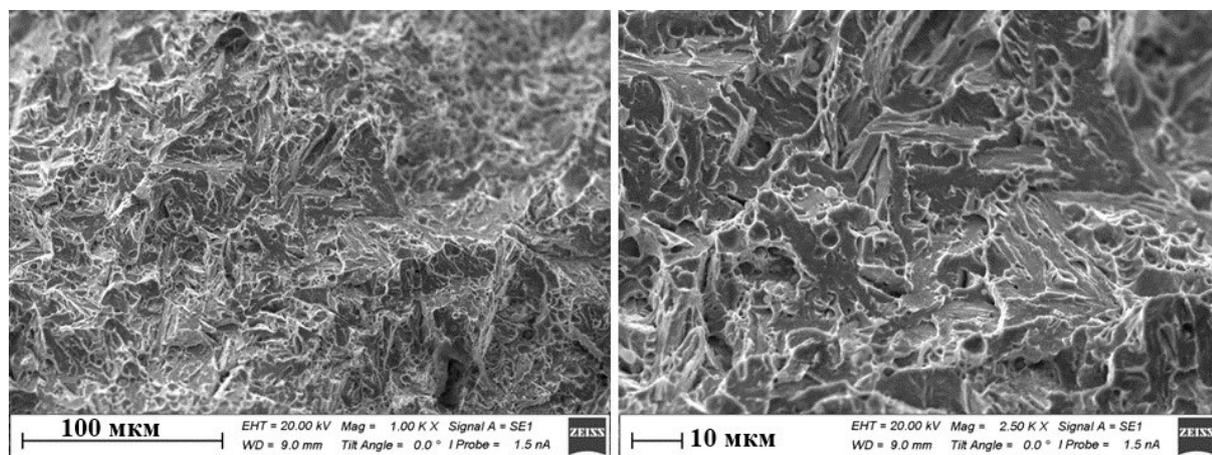
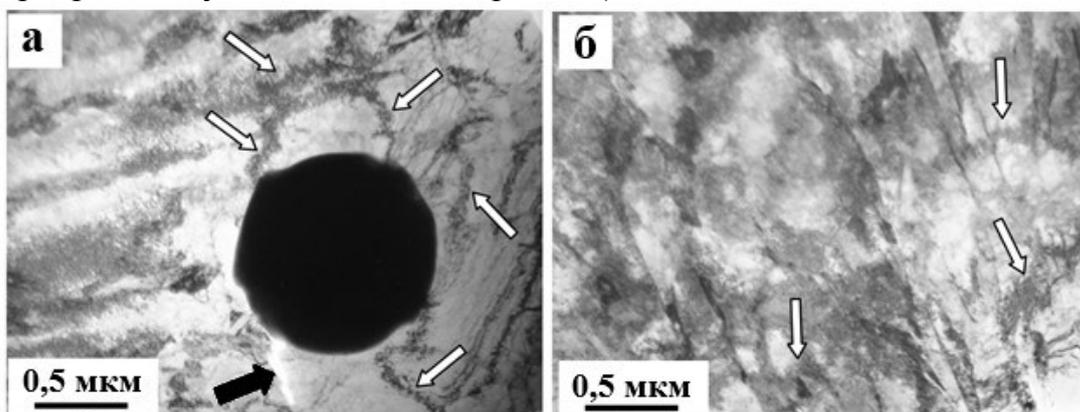


Рисунок 9 – Структура хрупкого излома наплавки №2 (с добавкой УФСМ)

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, а также в виде образований глобулярной формы. В объеме пластин бейнита и зерен феррита присутствует дислокационная субструктура в виде хаотически распределенных дислокаций и дислокационных сеток.

Исследованы поля напряжений, которые проявляются на ПЭМ изображениях в виде изгибных контуров экстинкции. 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) (рисунок 10). Амплитуда внутренних полей напряжений 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 наплавки, приведенные на рисунке 10, б, можно отметить, что наиболее узкие контуры располагаются вблизи включения второй фазы (рисунок 10, а, контуры указаны белыми стрелками). Изготовление фольги привело к образованию микротрещин вокруг такой частицы, что способствовало частичной релаксации напряжений в данном объеме материала (рисунок 10, а, микротрещина указана темной стрелкой).



а – межфазные границы раздела, б – внутрифазные границы раздела

Рисунок 10– Изгибные контуры экстинкции, присутствующие на электронно-микроскопических изображениях структуры наплавленного металла

В структуре металла второй наплавки объемная доля γ -фазы и цементита несколько выше, чем в первой, что обусловлено, по всей видимости более высоким уровнем легирования наплавки с добавкой. 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_θ) наплавки №1 выше, чем наплавки №2. Очевидно, это указывает на более значительное количество концентраторов напряжений в структуре металла наплавки №1 (с аморфным углеродом), которые могут приводить к охрупчиванию материала данного образца.

В втором разделе главы 4 приведены результаты исследования методами сканирующей электронной микроскопии образцов, выполненных посредством электродуговой наплавки с применением проволоки Св-08ГА под слоем флюса из шлака силикомарганца без добавки (образец № 1) и с углеродфторсодержащей добавкой ФД-УФС в количестве 6 % масс. (образец № 2). Химические составы флюса из шлака силикомарганца и добавки ФД-УФС приведены в таблицах 5 и 6 соответственно.

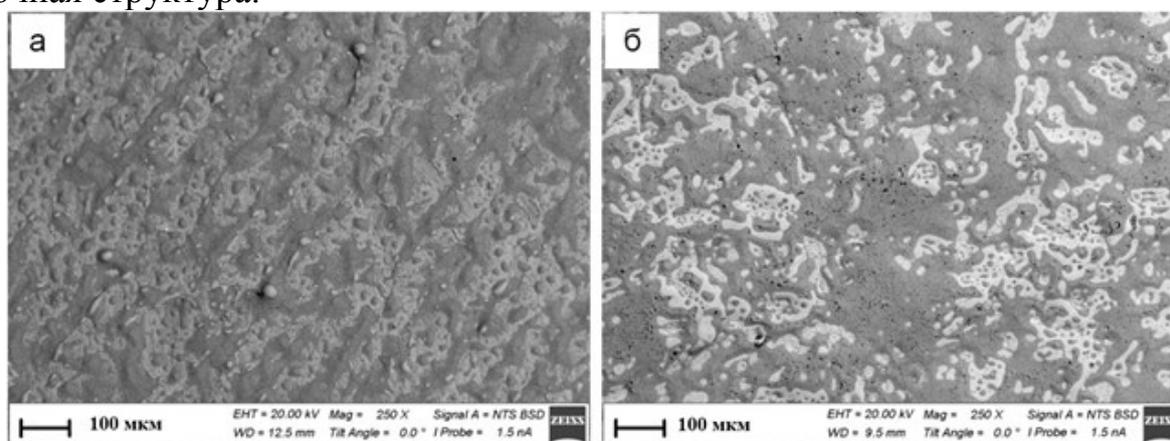
Таблица 5 – Химический состав флюса из шлака силикомарганца, % масс

FeO	MnO	CaO	SiO	Al ₂ O ₃	MgO	S	P	ZnO	C	F	TiO ₂	Cr ₂ O ₃
0,70	6,69	27,99	35,96	14,96	8,02	0,64	0,021	0,013	0,020	0,14	0,22	0,052

Таблица 6 – Химический состав добавки ФД-УФС, % масс

Fe ₂ O ₃	MnO	Ca	SiO ₂	Al	MgO	Na	K	F	C	S	P
1,67	0,03	0,74	25,49	12,28	0,13	17,5	12,48	15,06	13,97	0,15	0,05

Показано, что наплавленный металл образца №1 имеет ярко выраженное слоистое строение (рисунок 11, а), обусловленное технологией формирования наплавленного металла. Структура поверхности наплавленного металла образца №2 не имеет слоистого строения (рисунок 11, б). Слои и межслоевые пространства различаются по контрасту и структуре. Межслоевые пространства фрагментированы сеткой микротрещин. Можно предположить, что трещинообразование протекает по межзеренным границам. Независимо от введения добавки наплаваемые слои существенно обогащены кислородом и не содержат никеля, присутствующего в составе проволоки Св08ГА (0,45 % масс.). Никель выявляется исключительно в межслоевых пространствах. Методами сканирующей электронной микроскопии показано, что преимущественным механизмом разрушения металла наплавки, независимо от введения добавки, является вязкое разрушение. В этом случае формируется характерная для вязкого излома ямочная структура.

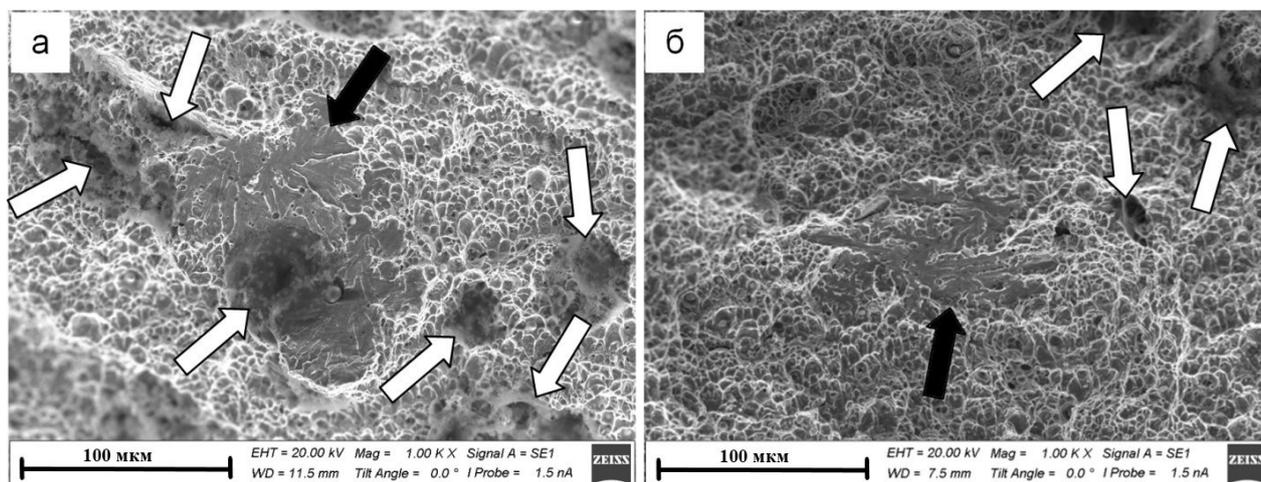


а – образец №1 (без добавки); б – образец №2 (с добавкой ФД-УФС)

Рисунок 11 – Структура поверхности металла наплавленного слоя, подвергнутого полировке и последующему облучению импульсным электронным пучком

Обнаруживаются участки квазихрупкого разрушения материала наплавки (рисунок 12, участки квазихрупкого излома указаны темными стрелками). Данный вид разрушения характеризуется ручьистым изломом.

Еще одним элементом структуры излома наплавленного металла являются микро- и макропоры, а также несплошности (рисунок 12, дефекты указаны стрелками белого цвета). Анализируя результаты, полученные при исследовании поверхности изломов образцов наплавки, можно отметить, что в образце №1 (без добавки) количество (на единицу площади поверхности излома) несплошностей, микро- и макропор металла наплавки больше, чем в образце №2 (с добавкой ФД-УФС).



а – образец №1 (без добавки); б – образец №2 (с добавкой ФД-УФС),
(светлыми стрелками указаны микро- и макропоры, несплошности металла,
темными стрелками – участки квазихрупкого излома)

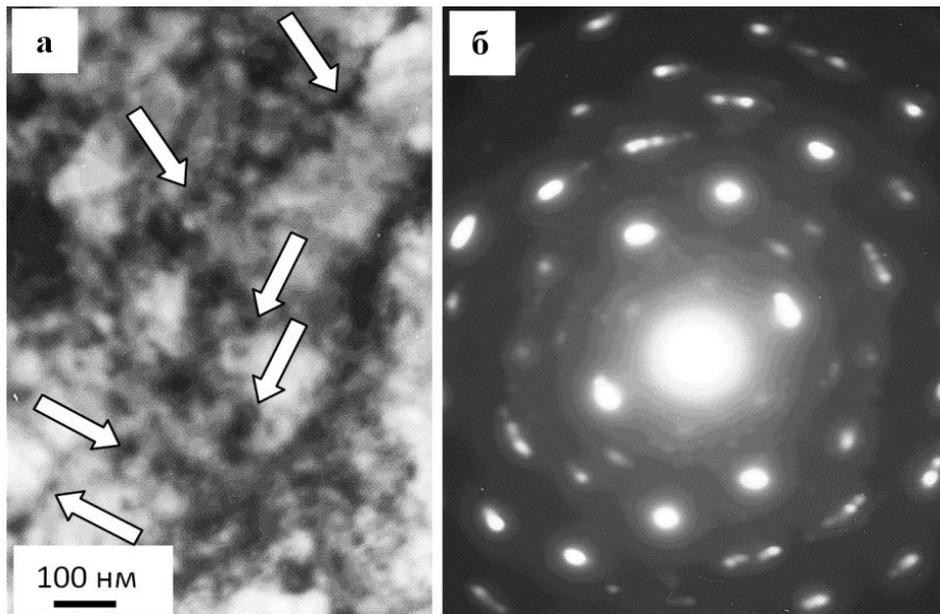
Рисунок 12 – Электронно-микроскопическое изображение поверхности излома металла наплавки

Установлено, что основной фазой наплавки, независимо от введения добавки, 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 присутствует субзеренная (фрагментированная субструктура).

Размеры фрагментов изменяются в пределах от 150 нм до 410 нм. Средний размер фрагментов металла наплавки №1 – 280 нм, металла 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 (рисунок 13). Размеры частиц изменяются от 20 до 80 нм. Такие зерна обнаружены лишь в металле наплавки №2.

В объеме зерен и фрагментов присутствует дислокационная субструктура. Дислокации распределены хаотически, либо формируют сетчатую субструктуру. Наряду с зернами феррита, в металле наплавки выявлены зерна перлита. Перлит имеет пластинчатую структуру. Относительное содержание зерен перлита в наплавке образца №1 составляет 0,15, в наплавке образца №2 – 0,45 структуры металла.

Используя известные общепризнанные методики анализа структуры металлов и сплавов, применяемые при электронно-микроскопических исследованиях, были определены относительное содержание зерен перлита и зерен феррита (δ), величина скалярной (ρ) и избыточной (ρ_{\pm}) плотности дислокаций, амплитуда кривизны-кручения локального участка металла фольги (χ) (таблица 7).



а – светлое поле; б – микроэлектронограмма

(стрелками на (а) указаны частицы карбидной фазы)

Рисунок 13 – Электронно-микроскопическое изображение зерен α -фазы наплавки №2 (с добавкой ФД-УФС), содержащих наноразмерные частицы карбида железа округлой формы

Таблица 7 – Характеристики дефектной субструктуры наплавки образцов №1 и №2

Параметры структуры	Перлит		Нефрагментированный феррит		Фрагментированный феррит		Феррито-карбидная смесь		В среднем по материалу	
	№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	–	–
$\rho, 10^{10}, \text{см}^{-2}$	3,23	2,79	2,35	3,32	1,75	1,47	нет	3,23	2,03	2,52
$\rho_{\pm}, 10^{10}, \text{см}^{-2}$	1,94	2,8	2,02	3,22	1,74	1,32	нет	2,42	1,8	2,38
$\chi, \text{см}^{-1}$	485	700	505	805	435	3290	нет	2880	450	1710

Из анализа представленных в таблице 7 результатов следует, что основной объем наплавки, независимо от введения добавки, составляют зерна феррита: 0,85 структуры наплавки в образце №1 и 0,55 – в образце №2. Относительное содержание зерен перлита в наплавке №2 в три раза выше, чем в наплавке №1, что обусловлено использованием при формировании наплавки №2 углеродфторсодержащей добавки.

Основной объем зерен феррита (0,75 – в наплавке №1 и 0,3 – в наплавке №2) фрагментирован. 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. 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 введения добавки, достигает в зернах нефрагментированного феррита. Амплитуда кривизны-кручения (величина, пропорциональная значениям внутренних далекодействующих 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 введения добавки, наименьшее значение скалярной и избыточной плотности дислокаций обнаруживается в зернах фрагментированного феррита. Очевидно, что это обусловлено перестройкой дислокационной субструктуры и уходом части дислокаций в малоугловые границы фрагментов.

Проведенный комплекс исследований влияния углеродфторсодержащей добавки во флюс на структуру, фазовый состав, дислокационное упрочнение и поверхность разрушения свидетельствует о ее положительном эффекте на физико-механические свойства электродуговой наплавки.

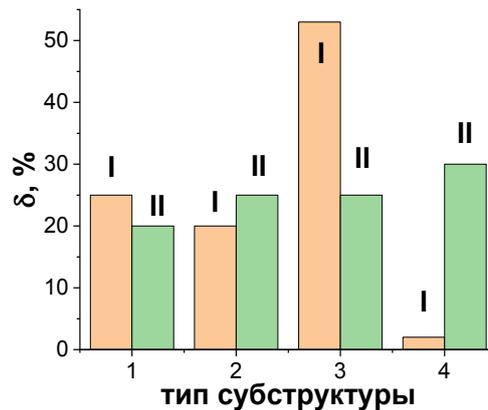
В третьем разделе главы 4 в качестве материала для исследования использовали металл сварных швов, полученных с использованием флюсов различного элементного состава: образец 1 – сварной шов, полученный с применением флюса на основе шлака производства силикомарганца с углеродфторсодержащей добавкой ФД-УФС и образец 2 – без нее.

Анализ структуры поверхности разрушения позволяет говорить о том, что сварной шов образца №2, содержащий сравнительно большое количество неметаллических включений, может быть более хрупким по сравнению со сварным швом образца №1.

ПЭМ исследованиями установлено, что основной фазой металла исследуемых сварных швов, независимо от введения добавки, является твердый раствор на основе α -железа. Кроме α -железа в металле сварного шва присутствуют частицы карбида железа (цементит) и, преимущественно в образце №2, силицида железа состава Fe_3Si . В объеме зерен феррита наблюдаются различные типы дислокационных субструктур.

В образце №1 преобладающим типом дислокационной субструктуры является фрагментированная (субзеренная); в образце №2 выявленные дислокационные субструктуры присутствуют в приблизительно равном соотношении, изменяясь в пределах от 20 % до 30%. Принимая во внимание тот факт, что фрагментированная (субзеренная) структура является субструктурой, предшествующей структуре с зернами субмикронных размеров, можно констатировать, что в образце №2 процесс преобразования дислокационной субструктуры феррита прошел в большей степени, чем в образце №1 (рисунок 14).

На основе электронно-микроскопических исследований сварных швов проведен количественный анализ характеристик структуры стали, результаты которого представлены в таблице 8.



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

Рисунок 14 – Относительное содержание выявленных дислокационных субструктур в исследуемых образцах сварного шва №1 (I) и №2 (II)

Таблица 8 – Результаты анализа дефектной субструктуры и фазового состава металла сварных швов

Параметры структуры	Образцы	
	№ 1 (с добавкой ФД-УФС)	№ 2 (без добавки)
$\rho, 10^{10}, \text{см}^{-2}$	2,92	3,22
$\rho_{\pm}, 10^{10}, \text{см}^{-2}$	2,04	2,87
$\sigma_L, \text{МПа}$	340	360
$\sigma_{\partial}, \text{МПа}$	285	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_{∂} – вклад в упрочнение металла, обусловленный внутренними полями напряжений; $\delta (\text{Fe}_3\text{C})$ – объемная доля частиц цементита

В структуре металла сварного шва образца №1 объемная доля цементита выше, чем в металле сварного шва образца №2. Скалярная и избыточная плотность дислокаций в структуре металла сварного шва №2 (без добавки) выше, чем в металле сварного шва №1 (с добавкой ФД-УФС). 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 обусловленного внутренними полями напряжений. Последнее указывает на более высокий уровень внутренних напряжений в сварном шве без добавки и, возможно, на более значительное количество концентраторов напряжений, которые могут приводить к охрупчиванию материала данного образца.

В главе 5 представлены результаты разработки физических основ промышленных технологий электродуговой сварки и наплавки, с применением уг-

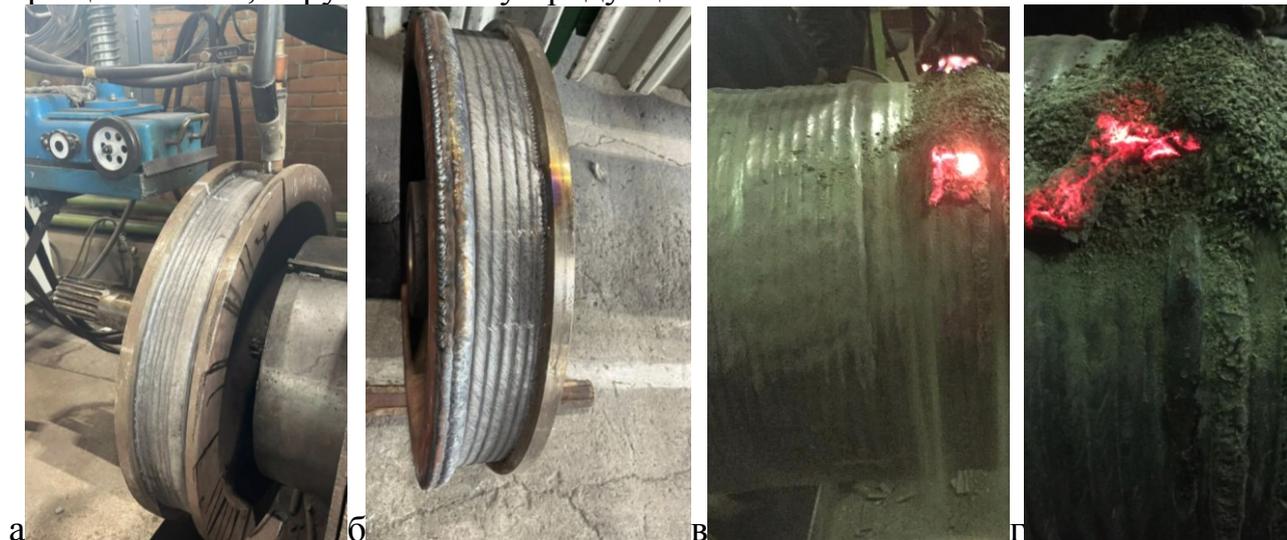
леродфторсодержащих флюсов и порошковых проволок, обеспечивающих получение стальных сварных швов и покрытий с особыми эксплуатационными свойствами.

На основе результатов исследования влияния углеродфторсодержащих материалов на макро-, микроструктуру и физико-механические свойства металла сварных швов, разработана и внедрена в производство в условиях АО «Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций» технология изготовления флюс-добавки ФД-УФС. Разработанные способ и технология сварки с применением флюс-добавки ФД-УФС, защищенные патентами РФ №№ 2484936 «Керамический флюс-добавка», 2564801 «Флюс-добавка», 2465108 «Способ сварки под флюсом», 2467853 «Керамический флюс-добавка» позволили значительно повысить качество, эксплуатационные свойства и снизить их себестоимость стальных металлоконструкций, в частности резервуаров северного исполнения.

На основе результатов теоретических и экспериментальных исследований, разработаны и защищены патентами РФ №№ 2576717 «Флюс для сварки», 2579412 «Флюс для сварки», 2643027 «Флюс для механизированной сварки и наплавки сталей» и 2643026 «Флюс для сварки» составы флюсов, содержащих шлаки производства силикомарганца (ферросиликомарганца) и углеродфторсодержащий материал. 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». Разработанные на основе шлаков силикомарганца флюсы внедрены в производство в условиях ООО «ВЕСТ 2002» при восстановительной электродуговой наплавке рабочих поверхностей дробилок и шнеков. Стоимость экспериментального флюса ниже аналогов на 20 – 25 %. Флюсы на основе шлаков силикомарганца прошли практическую апробацию в условиях ООО «ЭлСиб». Они использованы при электродуговой наплавке при проведении ремонта валиков и роликов рольгангов металлургического оборудования, колесных пар (рисунок 15 а, б) 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 наплавляемых 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.

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 ра-

бот (рисунок 15 в, г) 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.



а,б – ремонт колесных пар с применением флюсов;

в,г – ремонтно-восстановительные работы прокатных валков с использованием экспериментальных порошковых проволок

Рисунок 15 – Применение разработанных материалов при электродуговой наплавке на установке УМН-2М

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.

Совокупный долевого экономического эффекта от внедрения изобретений составил 8,64 млн. рублей в год.

Результаты диссертационного исследования внедрены в учебный процесс в ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет».

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:

1. 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.

2. 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 КСУ⁴⁰ на 40 – 80 % без роста концентрации углерода в сварном шве, исключительно посредством введения в состав флюсов до 6 % углеродфторсодержащих материалов.

3. 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.

4. 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 фазы (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. 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).

6. 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.

7. 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» направ-

ленность (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».

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах из Перечня ВАК РФ

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. Исследование и разработка новых углеродфторсодержащих добавок для сварочных флюсов / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, А. В. Роор, Л. П. Баченко, У. И. Липатова // Известия вузов. Черная металлургия. – 2015. – Т. 58, № 4. – С. 258–261.

11. 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.

12. 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.

13. 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.

14. 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.

15. 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.

16. 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.

17. 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.

18. 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.

19. 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.

20. Металлографические исследования качества сварных швов, полученных при сварке под флюсом на основе шлака силикомарганца / Р. Е. Крюков, Н. А. Козырев, О. Д. Прохоренко, Л. П. Бащенко, Н. В. Кибко // Известия вузов. Черная металлургия. – 2017. – Т. 60, № 7. – С. 531–537.

21. 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.

22. Некоторые термодинамические аспекты восстановления вольфрама из оксида WO₃ кремнием / Ю. В. Бендре, В. Ф. Горюшкин, Р. Е. Крюков, Н. А. Козырев, В. М. Шурупов // Известия вузов. Черная металлургия. – 2017. – Т. 60, № 6. – С. 481–485.

23. 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 научно-технической и экономической информации. – 2018. – Вып. 1 (1417). – С. 77–86.

24. 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.

25. Термодинамическая оценка процессов восстановления WO_3 углеродом и кремнием / Ю. В. Бендре, В. Ф. Горюшкин, Р. Е. Крюков, Н. А. Козырев, Л. П. Башенко // Известия вузов. Черная металлургия. – 2018. – Т. 61, № 3. – С. 211–216.

26. Исследование и разработка сварочных флюсов с использованием ковшевого электросталеплавильного шлака и барий-стронциевого модификатора для наплавки прокатных валков / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, А. А. Уманский, А. Р. Михно, Л. В. Думова // Известия вузов. Черная металлургия. – 2018. – Т. 61, № 4. – С. 274–279.

27. Разработка новых сварочных флюсов на основе шлака силикомарганца / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, А. А. Усольцев, А. Р. Михно, Л. П. Башенко // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2018. – Вып.6 (1422). – С. 55–66.

28. Разработка новых порошковых проволок для наплавки деталей, работающих в условиях ударно-абразивного износа / Н. А. Козырев, А. И. Гусев, Р. Е. Крюков, А. А. Усольцев, Л. П. Башенко // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2018. – Вып.7 (1423). – С. 70–77.

29. 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.

30. Использование барий-стронциевого карбонатита при изготовлении сварочных флюсов на основе шлака производства силикомарганца / Р. Е. Крюков, Н. А. Козырев, Л. П. Башенко, О. А. Козырева, А. Р. Михно // Известия вузов. Черная металлургия. – 2018. – Т. 61, № 8. – С. 596–600.

31. Некоторые термодинамические аспекты восстановления WO_3 алюминием / Р. Е. Крюков, Ю. В. Бендре, В. Ф. Горюшкин, Н. А. Козырев, В. М. Шурупов // Известия вузов. Черная металлургия. – 2019. – Т. 59, № 2. – С. 128–133.

32. 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.

33. 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. – Т. 17, № 2. – С. 56–60.

34. 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. – Т. 15, № 3 (171). – С. 99–103.

35. Изучение свойств порошковой проволоки на основе пыли газоочистки феррохрома / Н. А. Козырев, А. А. Усольцев, А. Н. Прудников, Р. Е. Крюков, А. Р. Михно // *Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации.* – 2019. – Т. 75, № 3. – С. 365–372.

36. Исследование полученного с использованием новых порошковых проволок наплавленного слоя, работающего в условиях высокоабразивного износа / Р. Е. Крюков, А. А. Усольцев, Н. А. Козырев, Л. П. Башенко, И. В. Осетковский // *Известия вузов. Черная металлургия.* – 2019. – Т. 62, № 6. – С. 423–430.

37. Сравнительный анализ абразивной износостойкости металла, наплавленного порошковыми проволоками систем Fe-C-Si-Mn-Ni-Mo-W-V и Fe-C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo-V / И. В. Осетковский, Н. А. Козырев, А. И. Гусев, Р. Е. Крюков, М. В. Попова // *Заготовительные производства в машиностроении.* – 2019. – Т. 17, № 5. – С. 198–202.

38. Разработка новой порошковой проволоки на основе пыли газоочистки силикомарганца / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, А. С. Непомнящих, А. А. Усольцев, М. В. Попова // *Сварочное производство.* – 2019. – № 10. – С. 28–33.

39. Разработка новых сварочных флюсов на основе шлака силикомарганца и ковшевого электросталеплавильного шлака / Н. А. Козырев, Р. Е. Крюков, А. Р. Михно, А. А. Усольцев, А. А. Уманский // *Сварочное производство.* – 2020. – № 2 (1023). – С. 16–21.

40. 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.

41. 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.

42. Структурно-фазовое состояние и дефектная субструктура сварных швов из низкоуглеродистой стали / Р. Е. Крюков, Н. А. Козырев, В. Е. Громов, Ю. Ф. Иванов, Ю. А. Рубанникова // *Вопросы материаловедения.* – 2021. – № 4. – С. 74–82.

43. Структурно-фазовое состояние и поверхность разрушения сварных швов из низкоуглеродистой стали / Р. Е. Крюков, В. Е. Громов, Ю. Ф. Иванов, Н. А. Козырев, Ю. А. Рубанникова // *Известия высших учебных заведений. Физика.* – 2022. – № 2. – С. 126–130.

44. Structure, defect substructure and fracture surface of low-carbon alloy steel welds / N. A. Kozurev, R. V. Kryukov, V. E. Gromov, Yu. A. Shliarova // *CIS Iron and Steel Review.* – 2022. – Vol. 23.

45. Роль углерод-фтор содержащей добавки в формировании структуры, дефектной субструктуры и поверхности разрушения электродугового покрытия / Р. Е. Крюков, В. Е. Громов, Ю. Ф. Иванов, Н. А. Козырев, Ю. А. Шлярова // *Деформация и разрушение материалов.* — 2022. — № 4. — С. 13–18.

46. Структура, дислокационное упрочнение и поверхность разрушения электродуговой наплавки из низкоуглеродистой стали / Ю. Ф. Иванов, Р. Е. Крюков, В. Е. Громов, Н. А. Козырев, Ю. А. Шлярова // *Металлы.* – 2022. – № 2. – С. 60–66.

47. Effect of carbon-fluorine containing additive to flux on the structure of the metal of electric arc surfacing of low-carbon wire/ Yu.F. Ivanov, R.E. Kryukov, V.E. Gromov,

N.A. Kozyrev, Yu.A. Shliarova// Journal Of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron And Neutron Techniques. – 2022. – Vol. 16. – №5.

48. Effect of carbon-fluorine additive to flux on the structure, defective substructure and fracture surface of electric arc surfacing of low-carbon wire/ V.E. Gromov, A.B. Yuriev, R.E. Kryukov, N.A. Kozyrev, Yu.F. Ivanov, Yu.A. Shliarova, A.P. Semin // Journal of Materials Research and Technology. – 2022. – Vol. 18. –p.2104-2111.

Патенты

1. 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.

2. 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.

3. 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.

4. Патент № 2492983 Российская Федерация, МПК В23 К35/36. Флюс для сварки : № 2012108414/02 (012721) : заявлено 05.03.2012 : опубликовано 20.09.2013 / Козырев Н. А., Игушев В. Ф., Крюков Р. Е., Голдун З. В., Козырева О. Е. ; патентообладатель ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет.

5. 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.

6. 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».

7. 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».

8. 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.

9. 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.

10. 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».

11. 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».

12. 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».

13. 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».

14. 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».

15. 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».

16. 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».

17. 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.

18. 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. ; патенто-обладатель ОАО «Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций» им. Н. Е. Крюкова

19. 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».

20. 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».

Труды в изданиях Scopus и Web of Science

1. Arc welding of vertical oil tanks at low temperatures / N.E. Krukov, I.N. Kovalsky, N.A. Kozyrev, V.F. Igushev, R. Ev. Krukov // Welding International . – 2013. – Vol. 27. - № 7, p. 534 – 536.

2. 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.

3. 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.

4. New carbon-fluorine containing additive for the welding fluxes/ N.A. Kozyrev, R. E. Krukov, D.E. Kolmogorov// Applied Mechanics and materials.vol.682(2014) - P. 495-498.

5. 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. -Т. 45. -№ 4. - P. 251-253.

6. New tendencies in development of carbonaceous additives for welding fluxes// N.A. Kozyrev, R.E. Kryukov, O.A. Kozyreva // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Volume 91(2015)012008: VI International Scientific Practical Conference on Innovative Technologies and Economics in Engineering 21–23 May 2015, Yurga, Russia –pp.1-8|| doi:10.1088/1757-899X/91/1/01/012008.

7. 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// IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Volume 91(2015)012013: VI International Scientific Practical Conference on Innovative Technologies and Economics in Engineering 21–23 May 2015, Yurga, Russia –pp.1-9|| doi:10.1088/1757-899X/91/1/01/012013.

8. 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 //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Volume 91(2015)012016: VI International Scientific Practical Conference on Innovative Technologies and Economics in

Engineering 21–23 May 2015, Yurga, Russia –pp.1-6|| doi:10.1088/1757-899X/91/1/01/012016.

9. 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// IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Volume 91(2015)012018: VI International Scientific Practical Conference on Innovative Technologies and Economics in Engineering 21–23 May 2015, Yurga, Russia –pp.1-7|| doi:10.1088/1757-899X/91/1/01/012018.

10. The carbon-fluorine additives for welding fluxes /R.E. Kryukov, O.A. Kozyreva, N.A. Kozyrev // Mechanics, Materials Science and Engineering.-2016.-Vol.2.-№2.-P.5-14.ISSN2412-5954/DOI 10.13140/RG.2.1.1002.3443

11. 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/ Welding International -2016- Vol.30, Issue 4,. - pages 325-328/ DOI:10.1080/01431161.2015.1058009

12. Production of Welding Fluxes Using Waste Slag Formed in Silicomanganese Smelting/ N A Kozyrev, R E Kryukov, O E Kozyreva, U I Lipatova and A V Filonov//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Volume 125(2016) - pages 1-6: All-Russia Scientific and Practical Conference on Materials Treatment: Current Problems and Solutions 26–28 November 2015, Yurga, Russia | doi:10.1088/1757-899X/125/1/01/012034.

13. 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//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Volume 142(2016) - pages 1-6: VII International Scientific Practical Conference "Innovative Technologies in Engineering"19–21 May 2016, Yurga, Russian Federation| doi:10.1088/1757-899X/142/1/012014.

14. On the use of slag from silicomanganese production for welding flux manufacturing / N A Kozyrev, R E Kryukov, U I Lipatova and O E Kozyreva// IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 150 (2016) 012032 - pages 1-9 |doi:10.1088/1757-899X/150/1/012032

15. Carbon-containing additions for welding fluxes / N. A. Kozyrev, R.E. Kryukov, Yu. V. Bendre, N. E. Kryukov I. N. Kovalskiy/ Welding International- 2017- Vol.31, Issue 5,-pages

16. Processing of industrial metallurgical wastes as the basic of manufacturing technology welding fluxes additives NIM1/ N.A.Kozyrev, R.E. Kryukov, O.A Kozyreva, R.A. Gizatulin, A.V. Valueva // Key engineering materials- 2017- Vol. 736, -pp 191-196 .

17. Quality of weld seams produced with flux based on silicomanganese slag /R.E. Kryukov, N. A. Kozyrev, O.D. Prokhorenko, L.P. Bashenko, N.V. Kibko //Steel in Translation, 2017, Vol. 47, No. 7, pp. 440–444.

18. Abrasive Wear Resistance Comparative Analysis of the Metal Surfaced by Flux Cored Wires Systems Fe-C-Si-Mn-Ni-Mo-W-V and Fe-C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo-V / I.V. Osetkovskiy, N.A. Kozyrev, R.E. Kryukov // Materials and processing Technology. Materials science forum, 2017, Vol. 906, pp. 1-7 ||doi:10.428/www.scientific.net/MSF.906.1.

19. Studying the Influence of Tungsten and Chromium Additives in Flux Cored Wire System Fe-C-Si-Mn-Mo-Ni-V-Co on Surfaced Metal Properties / I.V. Osetkovskiy, N.A.

Kozyrev, R.E. Kryukov // *Materials and processing Technology. Materials science forum*, 2017, Vol. 906, pp. 107-113 ||doi:10.428/www.scientific.net/MSF.906.107.

20. 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// *International Scientific and Research Conference on Knowledge-based Technologies in Development and Utilization of Mineral Resources (KTDMUR2017)*, 6–9 June 2017, Novokuznetsk, Russian Federation, 2017, Vol. 84, pp. 1-7 ||https://doi.org/10.1088/1755-1315/84/1/012017.

21. 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 // *International Scientific and Research Conference on Knowledge-based Technologies in Development and Utilization of Mineral Resources (KTDMUR2017)*, 6–9 June 2017, Novokuznetsk, Russian Federation, 2017, Vol. 84, pp. 1-5 ||https://doi.org/10.1088/1755-1315/84/1/012018.

22. 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 and O E Kozyreva// *International Scientific and Research Conference on Knowledge-based Technologies in Development and Utilization of Mineral Resources (KTDMUR2017)*, 6–9 June 2017, Novokuznetsk, Russian Federation, 2017, Vol. 84, pp. 1-8 ||https://doi.org/10.1088/1755-1315/84/1/012019.

23. Use of barium-strontium carbonatite for flux welding and surfacing of mining machines /R E Kryukov, N A Kozyrev and A A Usoltsev// *International Scientific and Research Conference on Knowledge-based Technologies in Development and Utilization of Mineral Resources (KTDMUR2017)*, 6–9 June 2017, Novokuznetsk, Russian Federation, 2017, Vol. 84, pp. 1-6 ||https://doi.org/10.1088/1755-1315/84/1/012024.

24. Manufacturing of New Welding Fluxes Using Silicomanganese Slag / R E Kryukov, N A Kozyrev, O A Kozyreva, A A Usoltsev // *International Scientific-Practical Conference: Innovations in Fuel and Energy Complex and Mechanical Engineering (FEC-2017)* 18–21 April 2017, Kemerovo, Russian Federation IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2017 , vol 253 pp. 1-9 || doi:10.1088/1757-899X/253/1/012007.

25. Quality of Metal Deposited Flux Cored Wire With the System Fe-C-Si-Mn-Cr-Mo-Ni-V-Co / A I Gusev, N A Kozyrev, I V Osetkovskiy, R E Kryukov, O A Kozyreva // *International Scientific-Practical Conference: Innovations in Fuel and Energy Complex and Mechanical Engineering (FEC-2017)* 18–21 April 2017, Kemerovo, Russian Federation IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2017 , vol 253 pp. 1-7 ||doi:10.1088/1757-899X/253/1/012008.

26. 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, No. 2, pp. 82–86.

27. 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, No. 3, pp. 163–167.

28. 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, Dumova// *Metallurgy2017.IOP Publishing IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 411 (2018) 012079| doi:10.1088/1757-899X/411/1/012.

29. Reduction of Tungsten from Its Oxide in Surfacing by Means of Powder-Core Wire /N. A. Kozyrev, R. E. Kryukov, V. M. Shurupov, N. V. Kibko, L. P. Bashchenko// Steel in Translation, 2019, Vol. 49, No. 3, pp. 157–162.

30. Performance of Surface Layers Applied by New Powder Wire in Highly Abrasive Wear / R.E. Kryukov, A.A. Usoltsev, N.A. Kozyrev, L.P. Bashchenko, I.V. Osetkovskii // Steel in Translation, 2019, Vol. 49, No. 6, pp. 365–371.

31. Effect of Additives Introduction to Fluxes Manufactured from Ladle Electric Steel Slag / N.A. Kozyrev, A. R. Mikhno, R.E. Kryukov, A. N. Kalinogorskii, L. P. Bashchenko // Steel in Translation, 2019, Vol. 49, No. 8, pp. 504–509.

32. Operational factors of new flux cored wires of the Fe–C–Si–Mn–Cr–Ni–Mo system for surfacing of protective plates of shearer cutting drums /N A Kozyrev, A A Usoltsev, R E Kryukov, A I Gusev and I V Osetkovskiy //IOP Conference Series: Earth and Environmental Science 2019, Vol. 377, doi:10.1088/1755-1315/377/1/012022.

Монографии

1. Крюков, Р. Е. Основы создания углеродсодержащих сварочных и наплавочных материалов: монография / Р. Е. Крюков, Н. А. Козырев; – Томск : Издательство Томского политехнического университета, 2019. – 359 с.

2. Структурно-фазовые состояния и поверхность разрушения электродуговой наплавки и сварных швов: монография / Р. Е. Крюков, В. Е. Громов, Н. А. Козырев, Ю. Ф. Иванов, Ю. А. Шлярова. – Новокузнецк: Издательский центр СибГИУ, 2022. – 136 с.

Подписано в печать 01.06.2022 г.

Формат бумаги 60×84 1/16. Бумага писчая. Печать офсетная.

Усл.печ.л. 2,58 Уч.изд.л. 2,82 Тираж 120 экз. Заказ № 152

Сибирский государственный индустриальный университет
654007, г. Новокузнецк, Кемеровская область – Кузбасс, ул. Кирова, 42
Издательский центр ФГБОУ ВО «СибГИУ»

