



УДК 669.017

Поступила 13.10.2017

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИ СПЛАВЛЕННЫХ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ЛИГАТУР НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

THE INFLUENCE OF MECHANICALLY ALLOYED MODIFYING MASTER LIGATURES ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF WELDED JOINTS

Ф. Г. ЛОВШЕНКО, ГУ ВПО Белорусско-Российский университет, г. Могилев, Беларусь, пр-т Мира, 43,
Г. Ф. ЛОВШЕНКО, УО «Белорусская государственная академия авиации», г. Минск, Беларусь, ул.
Уборевича, 77. E-mail: lovschenko@mail.ru,

А. И. ХАБИБУЛЛИН, ГУ ВПО Белорусско-Российский университет, г. Могилев, Беларусь, пр-т Мира, 43

F. G. LOVSHENKO, Belarussian-Russian University, Mogilev, Belarus, 43, Mira ave.,

G. F. LOVSHENKO, Belarussian State Academy of Aviation, Minsk, Belarus, 77, Uborevicha str.

E-mail: lovchenko@mail.ru,

A. I. KHABIBULIN, Belarussian-Russian University, Mogilev, Belarus, 43, Mira ave.

Актуальная задача современного сварочного производства – создание электродов, обеспечивающих максимальную производительность и экономичность процесса при требуемой надежности и долговечности конструкции. Перспективным способом повышения механических свойств металла шва является реализация механизма дисперсного упрочнения. Реакционное механическое легирование является эффективной технологией получения нанокристаллических модифицирующих лигатур и модификаторов. Использование электродов с экспериментальным покрытием, содержащим механически сплавленную, композиционную лигатуру, приводит к устранению транскристаллического типа структуры металла шва и уменьшению размеров зерен в 2,5–3,0 раза (с № 8–9 до № 11–12), что обеспечивает снижение на 20–30% порога хладноломкости и увеличение на 15–25% механических свойств металла шва.

Actual problem of modern welding production is the creation of electrodes for maximum performance and efficiency of the process within the required reliability and durability of the structure. A promising way to improve mechanical properties of the weld metal is the implementation of the mechanism of dispersion hardening. Reactionary mechanical alloying is an effective technology of obtaining nanocrystalline modifying ligatures and modifiers. The use of electrodes with an experimental coating containing a mechanically alloyed, composite ligature to resolve transcrySTALLINE type of structure of the weld metal and reduce the grain size by 2.5–3.0 times (from # 8–9 to #11–12) reduces by 20–30% the threshold of cold brittleness and increase by 15–25% of the mechanical properties of the weld metal.

Ключевые слова. Механическое легирование, первичная кристаллизация, сварной шов, модификатор первого рода, размер зерна, измельчение структуры шва, прочность, механические свойства, химическая однородность.

Keywords. Mechanical alloying, the primary crystallization, weld seam, modifier of the first kind, grain size, refinement of the structure of the seam, durability, mechanical properties, chemical homogeneity.

Введение

Несмотря на широкое использование различных механизированных методов сварки плавлением, наиболее применяема дуговая сварка покрытыми металлическими электродами, которые являются самым распространенным расходным сварочным материалом. В связи с этим актуальная задача современного сварочного производства – создание электродов, обеспечивающих максимальную производительность и экономичность процесса при требуемой надежности и долговечности конструкции. Это возможно при реализации технологии, обеспечивающей равнопрочность сварного соединения с основным металлом и отсутствие дефектов в шве и околошовной зоне (зоне сплавления), существенно отличающихся по своей структуре и свойствам как от основного материала, так и между собой. Исходя из условия равнопрочности, механические свойства металла шва и околошовной зоны должны быть не ниже их нижнего значения основного металла.

Механические свойства сварного соединения зависят от его структуры, которая определяется химическим составом материалов, режимами сварки, предыдущей и последующей термической обработкой. Следует отметить, что изменение структуры и свойств материала шва и околошовной зоны при сварке низколегированных сталей проявляется более значительно, чем углеродистых.

Зона сплавления (неполного расплавления), как правило, является слабым местом сварного соединения, в ряде случаев снижающем работоспособность конструкции. Для него характерна пониженная прочность и пластичность, что вызвано термически активированными структурными и фазовыми превращениями, включающими и рост зерен, имеющими место при сварке и последующем охлаждении. Поэтому структура участка сплавления оказывает большое влияние на свойства и работоспособность сварного соединения.

Сварной шов обычно имеет столбчатое (дендритное) крупнозернистое строение, характерное для литой стали, что обусловлено направленной кристаллизацией расплавленного металла сварочной ванны в результате интенсивного теплоотвода в основной металл, а также достаточно медленным охлаждением кристаллизующегося материала. Образование крупнозернистой дендритной структуры негативно влияет на свойства сварного соединения. В процессе кристаллизации шва рост кристаллов начинается от периферии сварочной ванны и направлен к центру сварного шва. В результате этого на центральной оси шва, как правило, находится область соприкосновения дендритов, что приводит к образованию зоны с повышенным содержанием легкоплавких соединений, легирующих элементов и вредных примесей. Химическая неоднородность материала шва существенно снижает его прочность и коррозионную стойкость. Следует отметить, что в отличие от зоны сплавления возможности регулирования структуры и свойств сварного шва значительно шире. К эффективным способам воздействия на эти характеристики относятся увеличение скорости охлаждения шва, термическая обработка, модифицирование тугоплавкими соединениями, наложение ультразвуковых колебаний на кристаллизующийся металл. Повышенные скорости охлаждения металла шва способствуют измельчению его структуры и увеличению прочности, однако при этом снижаются пластические свойства и ударная вязкость, что объясняется изменением количества и строения перлитной фазы.

Одним из относительно простых, с технической точки зрения, способов управления структурой шва является применение сварочных материалов с карбонитридным упрочнением [1]. Легирование низкоуглеродистых марганцовистых сталей N, V, Ti, а также Al создает предпосылки для выделения дисперсных включений карбонитридов ванадия, титана или нитридов алюминия, вызывающих измельчение (до № 9–11) действительного зерна стали, что в совокупности благоприятно влияет на прочность, вязкость и хладостойкость. Доля собственно карбонитридного (дисперсионного) упрочнения составляет около 15–25%, а доля упрочнения от измельчения зерна – 30–40%. Обычно используют совместное легирование несколькими карбидо- и нитридообразующими элементами, например 0,08% V + 0,03% Nb, а в сталях, содержащих азот, 0,10% V + 0,04% Al. С учетом этого положения разработаны основные марки стали с карбонитридным упрочнением трех категорий прочности: 14Г2АФ, 16Г2АФ, 18Г2АФ, однако данные материалы имеют повышенную стоимость и являются дефицитными.

Перспективный способ повышения механических свойств металла шва – реализация механизма дисперсного упрочнения, заключающегося в образовании термодинамически стабильных дисперсных частиц, например, оксидов или нитридов, в процессе механического легирования порошковой композиции и последующего введения полученного материала в состав покрытия электрода. Однако в этом случае снижаются пластические характеристики металла шва.

Цель настоящего исследования – это разработка способа получения сварочных материалов (покрытые электроды, порошковые проволоки, флюсы, пасты), дополнительно содержащих компоненты, измельчающие в процессе кристаллизации структуру шва и увеличивающие его вязкость и прочность.

Методика исследования, материалы и оборудование

Достижение цели обеспечивается введением в состав сварочных материалов (покрытия электродов) в количестве до 5% лигатуры, представляющей собой субмикроструктурную порошковую композицию с размером частиц 20–40 мкм, содержащую равномерно распределенные наноразмерные включения тугоплавких соединений (оксидов, нитридов, карбидов и т. д.), выполняющих роль модификаторов первого рода.

Технология производства лигатуры включает в себя основные этапы: проектирование исходного состава смеси; обработку шихты в механореакторе и получение механически легированной композиции,

отжиг (термическая активация) композиции, «размол» шпёка и сепарацию продукта размола. Включения наноразмерных тугоплавких соединений образуются в результате механически и термически активируемого взаимодействия между компонентами композиции, имеющего место при механическом легировании и последующем отжиге.

Компоненты, входящие в состав шихты, для производства лигатуры по технологии, основанной на реакционном механическом легировании, должны быть дешевыми, доступными и экологически безопасными. При этом хотя бы одна из фаз, образующихся в процессе протекания механически и термически активируемого взаимодействия между компонентами шихты, должна исполнять роль модификатора и обеспечивать дисперсное упрочнение, а другие формирующиеся фазы, по меньшей мере, не должны снижать физико-механические свойства шва. Как следует из результатов работ [2–5], наиболее перспективными для производства лигатуры являются композиции системы «железо (основа) – легирующий металл (Me), имеющий высокое сродство к кислороду – легирующий оксид ($\text{Э}_n\text{O}_m$), обладающий более высоким значением ΔG° образования, чем оксид легирующего металла». В этом случае при обработке шихты в механореакторе и последующем отжиге механически легированной композиции основным является механически и термически активируемое взаимодействие между легирующими компонентами системы ($\nu\text{Me} + \text{Э}_n\text{O}_m \rightarrow \text{Me}_\nu\text{O}_m + n\text{Э}$). Продукт его – наноразмерные термодинамически стабильные включения оксида легирующего металла (Me_νO_m), эффективно выполняющие роль модификатора и обеспечивающие дисперсное упрочнение шва. С учетом экологической безопасности, химической активности и доступности наиболее приемлемы Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , а также оксиды редкоземельных металлов. В работе использован оксид алюминия. Исходя из этого, в качестве легирующего металла, имеющего высокое сродство к кислороду, применяли алюминий, а легирующим оксидом, обладающим более высоким значением ΔG° образования, чем оксид легирующего металла, являлся диоксид кремния SiO_2 .

Для производства модифицирующей лигатуры в качестве исходных компонентов применяли порошок железа ПЖ2М (ГОСТ 9849-86), алюминия ПА4 (ГОСТ 6058-86), аморфного оксида кремния (IV) марки «ч» (ГОСТ 9428-73), стеариновой кислоты ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) марки «ч» (ГОСТ 9419-60). Основой шихты служил порошок железа. Суммарное содержание легирующих компонентов – алюминия и оксида кремния в шихте составляло 10%. Соотношение между ними соответствовало теоретически необходимому для полного восстановления кремния и связывания алюминия в Al_2O_3 . Стеариновую кислоту применяли в качестве поверхностно-активного вещества и вводили в шихту в количестве 0,7%.

Механическое легирование проводили в лабораторной гирационной (эксцентриковой) вибрмельнице при частоте колебаний 25 с^{-1} , амплитуде колебаний 5 мм, степени заполнения рабочей камеры шарами 75%. Соотношение объемов шаров и порошка составляло 10:1 при массе обрабатываемого материала 150 г. Ускорение размалывающих тел – $140 \text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$, энергонапряженность процесса – $0,18 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$. Угол наклона оси рабочей камеры к горизонтали 45° . Водоохлаждаемая рабочая камера объемом 1 дм^3 цилиндрической формы позволяла поддерживать температуру не выше 50°C в течение всего процесса механообработки. Размольными телами служили шары диаметром 11,15 мм из стали ШХ15СГ твердостью 62 НРС. Механическое легирование проводили в герметически изолированном рабочем пространстве.

Температура отжига механически легированной композиции соответствовала температуре начала взаимодействия между ее компонентами и составляла 630°C .

Механически активированную порошковую лигатуру смешивали со стандартным электродным покрытием в шаровой мельнице типа «пьяная бочка» в течение 20 мин и полученную шихту наносили на стержень электрода. При экспериментах в качестве наплавляемого материала использовали стандартный электрод марки МР-3 с диаметром стержня 3 мм.

Сварной шов формировали на стальной трубе из стали БСт3 с толщиной стенки 2,5 мм. Свариваемый образец предварительно разрезали вдоль оси для обеспечения полного проплавления металла и образования качественного шва.

Сварку проводили при следующих режимах: ток – 80 А; скорость сварки – 10 м/ч, длина дуги 3–5 мм.

Результаты исследований и их обсуждение

Преобразования, протекающие в композиции, и их влияние на фазовый состав, структуру и свойства. Общая концентрация алюминия в порошке ПА4 составляла 98,8%, количество металлического алюминия – 98,5%. Алюминиевый порошок содержит ряд примесей, в том числе Al_2O_3 (0,4%) и H_2O (1,1%). С учетом указанных примесей, согласно термодинамическому анализу, при обработке шихты

в механореакторе должно происходить механически активируемое взаимодействие между алюминием, с одной стороны, и кислородсодержащими (SiO_2 , H_2O , $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) и углеродсодержащим ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) соединениями соответственно с другой [2], основным продуктом которого является Al_2O_3 и дополнительным – Al_4C_3 .

Процесс формирования механически легированных материалов на основе металлов, включая и рассматриваемую систему « $\text{Fe}_{\text{ост.}} - 10\% (\text{Al} - \text{SiO}_2) - 0,7\% \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ », подобен изученному и подробно описанному в [2]. Продуктом механического легирования служат гранулированные композиции, частицы которых имеют осколочную, близкую к сферической, форму. После обработки в механореакторе в течение более 5 ч они металлографически однородны – включения легирующих компонентов, а также границы зерен не выявляются. Последнее указывает на то, что компоненты или продукты их взаимодействия между собой или основой в пределах каждой гранулы распределены равномерно и композиция в целом металлографически гомогенна и имеет ультрадисперсное строение. Гранулы характеризуются высокой плотностью с отдельными порами и трещинами. Средний размер частиц механически легированных железных композиций зависит от состава исходной шихты и находится в пределах 20–50 мкм. Независимо от состава композиции структура матрицы, представляющей собой фазы на основе железа – феррит, аустенит, мартенсит, формируется по механизму динамического возврата. Он включает этапы: накопление дислокаций до максимально возможной плотности ($\rho \geq 10^{12} \text{ см}^{-2}$), их перестройку с образованием фрагментированной субструктуры, превращение фрагментов в кристаллиты со степенным распределением ОСМД, обусловленным наличием дислокационных стенок. Структура основы относится к субмикроструктурному типу – размер зерен, разделенных на блоки величиной не более 20 нм, не превышает 100 нм. Основа характеризуется большой площадью поверхности раздела между компонентами, что способствует образованию центров кристаллизации новых фаз и ускоряет процесс их формирования. Механически синтезированные фазы рентгенографическим анализом, как правило, не фиксируются, что обусловлено, с одной стороны, их кластерным рентгеноаморфным строением, а с другой – малым содержанием, часто находящимся за пределами разрешающей способности метода. На наличие механически синтезированных упрочняющих фаз однозначно указывает высокая твердость гранулированных композиций, изменяющаяся в зависимости от состава, определяющего степень завершения механически активируемых фазовых превращений, в пределах HV 550–700. Следует отметить, что во всех системах с относительно небольшим содержанием реагирующих компонентов механически активируемые фазовые превращения полного завершения не находят и получаемые композиции являются термодинамически неравновесными системами, содержащими исходные компоненты или промежуточные продукты их превращений. Причем с уменьшением ΔG° образования легирующего оксида она снижается. SiO_2 является трудновосстановимым оксидом и степень завершения окислительно-восстановительных превращений в рассматриваемой системе низка.

Отсутствие явно выраженных механохимических процессов, протекающих между алюминием и диоксидом кремния при механическом легировании, подтверждается кривыми термогравиметрического анализа композиции [2–5]. Основное взаимодействие между алюминием и диоксидом кремния, вызывающее образование ультрадисперсных частиц оксида алюминия, происходит при последующей термической обработке механически легированной композиции. Причем взаимодействие между компонентами в этих системах, подвергнутых обработке в механореакторе и находящихся в механически активированном состоянии, по сравнению с обычными порошковыми смесями протекает при меньшей температуре, с большей скоростью и полнотой, что обусловлено особенностями их строения. Основные из них заключаются в следующем:

- 1) дисперсные частицы, образующие композицию, характеризуются высокой дефектностью кристаллического строения и находятся в активизированном состоянии; площадь межчастичной поверхности чрезвычайно велика;
- 2) между взаимодействующими компонентами существует непосредственный контакт по всей граничной поверхности, находящейся в ювенильном состоянии;
- 3) диффузионные пути перемещения взаимодействующих компонентов коротки и составляют в большинстве случаев всего несколько десятков атомных параметров.

Это создает условия для протекания превращений по кинетике, близкой к бездиффузионной. Термическое воздействие должно активировать и приводить к завершению, прежде всего, фазовые превращения, получившие определенное развитие при механическом легировании. Наиболее интенсивно эти реакции протекают при температурах выше 620 °C (рис. 1).

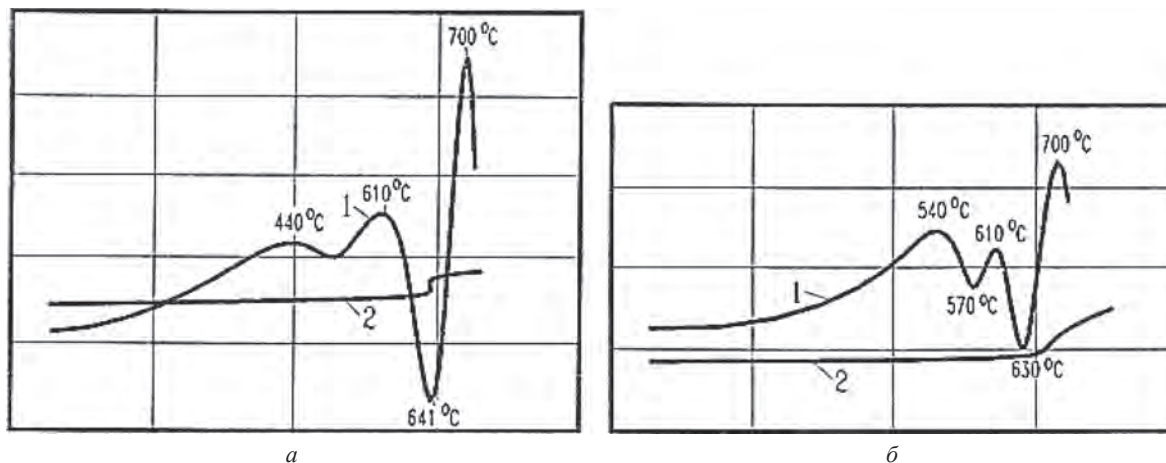


Рис. 1. Термогравиметрический анализ композиции Al- SiO₂- ПАВ, полученной обработкой в механореакторе (а) с последующим отжигом (б)

Термогравиметрическое исследование образцов порошковой композиции Al-SiO₂, нагревавшихся ранее до 700 °С, выявляет два эндоэффекта при 570 и 620–630 °С. Они вызваны фазовыми переходами первого рода, поскольку на ДТА кривых охлаждения им соответствуют экзотермические эффекты. Тепловой эффект при 570 °С вызван плавлением эвтектики Al-Si (по литературе – 577 °С), а при 630 °С – плавлением основного материала. Следовательно, в термически обработанной гранулированной композиции Al-SiO₂ появился элементарный кремний, т. е. протекает термически инициированная реакция, протекание которой подтверждается рентгенографически. В термообработанной при 640 °С шихте композиции Al-SiO₂_0,5StH присутствуют элементарный кремний и оксид алюминия [2].

Отжиг проводится при температурах не ниже температуры протекания термически активируемых реакций. Согласно результатам проведенного исследования, для предлагаемой композиции оптимальная температура начала термической активации равна 620–650 °С. Процесс завершается в течение 2–3 мин. Следует отметить, что отжиг как одна из технологических стадий получения материалов не является обязательной операцией. Исключение ее обеспечивает увеличение производительности процесса наплавки за счет выделения тепла от экзотермической реакции и снижает вероятность образования газовой пористости. Таким образом, предварительную термическую активацию механически легированной композиции можно исключить. Кроме того, за счет экзотермической реакции уменьшается скорость охлаждения и затвердения металла шва, способствуя выходу из него газовых и неметаллических включений, а также обеспечивается увеличение количества наплавляемого металла в единицу времени, что улучшает технологические свойства электродов и повышает производительность сварки.

Структура основного металла труб, использовавшихся для получения сварных соединений, соответствует стали БСт. 3 (рис. 2).

Как показали результаты исследования микроструктуры сварного шва, полученного при сварке стандартным электродом марки МР-3, он имеет классическое строение, характерное для швов ручной дуговой сварки за один проход. Для него характерна типичная крупноугольчатая дендритная структура (рис. 3, а) с направлением роста зерен от основного металла к центру шва. Размер одного дендрита составляет приблизительно 100 мкм в диаметре. Структура металла шва, полученного при использовании экспериментального электрода, существенно отличается формой и размерами (рис. 3, б).

Аналогичные изменения структуры наблюдаются и в наиболее ответственных участках сварного соединения, зонах сплавления (рис. 4), отвечающих за свойства и работоспособность сварного соединения. Кроме эффекта существенного измельчения структуры, можно отметить и исчезновение зоны столбчатых кристаллитов.

Следует отметить, что экзотермическое взаимодействие между компонентами лигатуры – алюминием и оксидом кремния, имеющим место в процессе сварки, обеспечивает

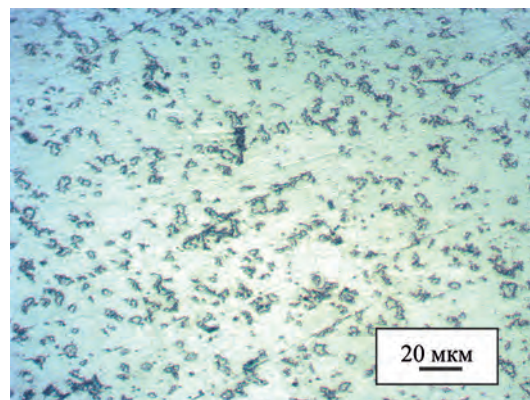


Рис. 2. Структура основного металла образца (после отжига)

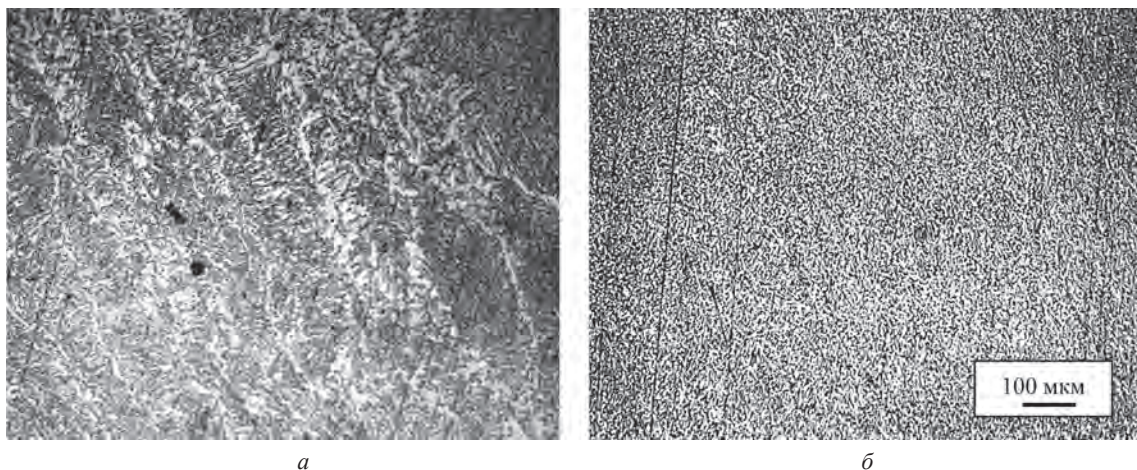


Рис. 3. Структура металла шва, полученного при использовании стандартного (а) и экспериментального (б) электродов

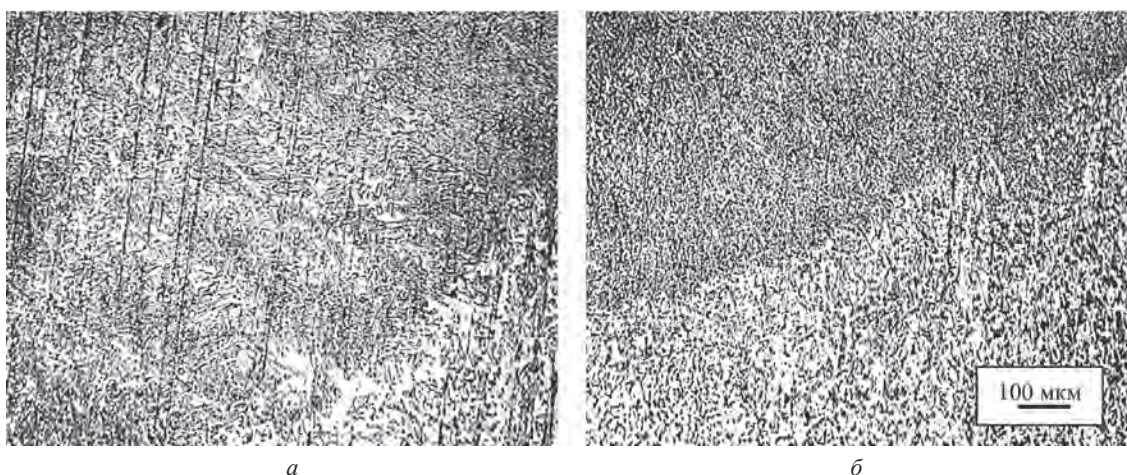


Рис. 4. Структура зон сплавления (неполного расплавления): а – стандартный; б – экспериментальный электрод

заметный тепловой эффект, уменьшающий скорость охлаждения и затвердения металла шва. Это способствует выходу из него газовых и неметаллических включений, а также позволяет интенсифицировать процесс сварки и повысить устойчивость его протекания.

Результаты исследования показали, что использование электродов с экспериментальным покрытием, содержащим механически сплавленную, композиционную лигатуру, вызывающую модифицирующий эффект, приводит к устранению транскристаллического типа структуры металла шва и уменьшению размеров зерен в 2,5–3,0 раза (с № 8–9 до № 11–12). Это обеспечивает снижение на 20–30 °С порога хладноломкости и увеличение на 15–25% механических свойств металла шва.

Выводы

Применение технологии, основанной на реакционном механическом легировании и обеспечивающей получение механически сплавленных модифицирующих лигатур, является эффективным способом улучшения структуры и повышения комплекса физико-механических и эксплуатационных свойств сварных соединений.

Литература

1. **Конструкционные материалы:** Справ. / Под. ред. Б. Н. Арзамасцева. М.: Машиностроение, 1990. 668 с
2. **Ловшенко Г. Ф.** Наноструктурные механически легированные материалы на основе металлов / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко, Б. Б. Хина. Могилев: Беларус.-Рос. ун-т, 2008. 680 с.
3. **Ловшенко Г. Ф.** Теоретические и технологические аспекты создания наноструктурных механически легированных материалов на основе металлов / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко. Могилев: Беларус.-Рос. ун-т, 2005. 264 с.
4. **Ловшенко Ф. Г.** Закономерности формирования фазового состава, структуры и свойств механически легированных материалов / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко. Могилев: Беларус.-Рос. ун-т, 2016. 420 с.
5. **Ловшенко Ф. Г.** Композиционные наноструктурные механически легированные порошки для газотермических покрытий / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко. Могилев: Беларус.-Рос. ун-т, 2013. 215 с.

References

1. *Konstruktsionnye materialy*. Spravochnik. Pod. red. B. N. Arzamastseva [Construction materials]: Under. ed. by B. N. Arzamastsev. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1990. 668 p.
2. **Lovshenko G. F., Lovshenko F. G., Khina B. B.** *Nanostrukturnye mekhanicheski legirovannye materialy na osnove metallov* [Nanostructured mechanically alloyed materials metals-based]. Mogilev, Belarusian-Russian University Publ., 2008, 680 p.
3. **Lovshenko G. F., Lovshenko F. G.** *Teoreticheskie i tekhnologicheskie aspekty sozdaniya nanostrukturnykh mekhanicheski legirovannykh materialov na osnove metallov* [Theoretical and technological aspects of mechanically alloyed nanostructure materials creation based on metal]. Mogilev, Belarusian-Russian University Publ., 2005. 264 p.
4. **Lovshenko F. G., Lovshenko G. F.** *Zakonomernosti formirovaniya granulometricheskogo sostava i struktury mekhanicheski legirovannykh materialov* [Laws of formation of structure and size distribution of mechanically alloyed materials]. Mogilev, Belarusian-Russian University Publ., 2016. 420 p.
5. **Lovshenko F. G., Lovshenko G. F.** *Kompozitsionnye nanostrukturnye mekhanicheski legirovannye poroshki dlya gazotermicheskikh pokrytiy* [Composite nanostructure mechanically alloyed powders for thermal coatings]. Mogilev, Belarusian-Russian University Publ., 2012. 215 p.



16–19 октября 2017 г. в г. Набережные Челны состоялась научно-техническая конференция «Детали машиностроения из чугуна с вермикулярным графитом. Свойства. Технология. Контроль».

В конференции приняли участие российские и зарубежные ученые, представители предприятий-изготовителей изделий из чугуна и модификаторов чугуна, а также специалисты по контролю и стандартизации.

Конференция позволила провести широкое профессиональное обсуждение проблем изготовления и расширения сферы применения отливок из ЧВГ: технология получения отливок из ЧВГ; оборудование и методы контроля структуры и состава; нормативная база металлографии и цифровой микроскопии.

Расширенная информация о результатах конференции будет представлена в журнале № 1, 2018 г.