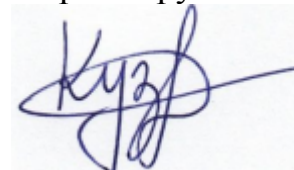


На правах рукописи



Кузнецов Максим Александрович

УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ
ЗА СЧЕТ МОДИФИЦИРОВАНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ПОРОШКАМИ

Специальность

05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Красноярск - 2016

Работа выполнена в Юргинском технологическом институте (филиале) федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
Зернин Евгений Александрович

Официальные оппоненты: Смирнов Александр Николаевич,
доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф.Горбачева», г. Кемерово, кафедра технологии машиностроения, профессор

Яковлев Владимир Иванович,
кандидат технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», г. Барнаул, кафедра наземных транспортно-технологических систем, доцент

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский государственный технический университет», г. Новосибирск

Защита состоится 14 апреля 2016 года в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д.212.099.19 на базе Сибирского федерального университета по адресу: 660041, г.Красноярск, проспект Свободный, 82, стр. 6, ауд. 3-17.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Сибирского федерального университета <http://www.sfu-kras.ru>

Автореферат разослан 11 марта 2016 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Карпов Игорь Васильевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследований: Ресурс большинства оборудования ограничен эксплуатационными свойствами используемых металлов. Основной проблемой в процессе эксплуатации этих изделий является пониженная устойчивость к износу рабочей поверхности, особенно в той зоне, которая подвергается температурному, абразивному, коррозионному воздействию. Решение данной проблемы связано с получением на поверхности слоя с заданной структурой и свойствами за счет его модифицирования ультрадисперсными порошками. Получение заданной структуры и специальных свойств поверхностного слоя за счет модифицирования прочно объединено с постановкой таких вопросов, как производство, изучение порошков-модификаторов и выбор способа введения этих порошков в обрабатываемый слой.

Изучение воздействия ультрадисперсных порошков-модификаторов неорганических материалов на процессы кристаллизации, получение мелкодисперсной, равновесной структуры, повышение свойств поверхностного слоя сталей и сплавов, а также управление структурой и свойствами материалов представляет собой актуальную научную и прикладную задачу.

Степень разработанности темы: Значительный вклад в развитие техники и технологии производства ультра и нанодисперсных порошков различными способами внесли Котов Ю.А., Седой В.С., Яворовский Н.А., Лепешев А.А., Лернер М.И., Гусев А.И., Лямкин А.И., Редькин В.Е., и др.

Управление структурой и свойствами материалов напрямую зависят от фазовых и структурных превращений при процессе кристаллизации, значительным параметром которого является размер зерна. Из работ Крушенко Г.Г., Данилова В. И., Бабкина В.Г., Задиранова А.Н., Кац А.М., Гольштейн Я.Е., Мизина В.Г., Давыдова С.В., Дерябина А.А., Цепелева В.С., Конашкова В.В., Берестова Е.Ю., Макаренко В.Д. и др., в которых рассмотрены процессы модифицирования, видно, что наибольший эффект модифицирования достигается при введении в расплав частиц, обладающих повышенной температурой плавления и малыми размерами. Одним из наиболее перспективных методов модифицирования является введение в расплав стали или в поверхностный слой ультрадисперсных металлических и неметаллических порошков, свойства которых существенно отличаются от свойств макро- и микропорошков того же химического состава, что способствует модифицированию металла, изменению фазовых и структурных превращений и вызывает перераспределение вредных примесей между границами и объемами зерен, размер зерен при этом уменьшается, что приводит к улучшению свойств. Данному исследованию посвятили свои работы многие авторы, в частности наноструктурированию поверхностных слоев и нанесению наноструктурных покрытий посвятил свои работы Панин В.Е. Тем не менее, результатов исследований модифицирования такими компонентами поверхностного слоя при высокоэнергетической обработке сталей и сплавов опубликовано сравнительно мало.

Цель работы. Разработка средств и методов управления структурой и свойствами поверхностного слоя в результате модифицирования ультрадисперсными порошками.

Поставленная цель достигается путем проведения комплексных исследований, в ходе которых необходимо решить следующие задачи:

1. Получить ультрадисперсные порошки необходимых заданных размеров способом ЭВП, применяемые для модифицирования поверхностных слоев и определить их технологические параметры.

2. Разработать научные обоснования технологии модифицирования поверхностного слоя сталей и сплавов (определить способы введения, концентрацию модификаторов).

3. Изучить морфологические характеристики микроструктуры поверхностного слоя, полученного с введением ультрадисперсных порошков и выявить особенности влияния условий кристаллизации на размеры структурных составляющих.

4. Установить влияние ультрадисперсных порошков, введенных в поверхностный слой, на коррозионную стойкость и механические свойства.

Научная новизна работы:

1. При введении ультрадисперсных порошков, поверхностный слой формируется в виде трех подслоев, структура которых существенно различается. Более равновесное образование дендритов, и смена дендритного строения на преимущественно полиэдрическое наблюдается при использовании ультрадисперсных волокон оксигидроксида алюминия.

2. На основе определения безразмерной функции, критериями которой являются: толщина дендрита, ширина дендрита, объем капли электродного металла (в случае наплавления поверхностного слоя) определена рациональная концентрация порошка в поверхностном слое, которая составляет 0,00253 массовых процентов к сантиметру кубическому поверхностного слоя.

3. Установлено, что снижение склонности к образованию межкристаллитной коррозии при модифицировании поверхностного слоя на 40-50% обусловлено наличием тугоплавких фаз вольфрама и молибдена, введенных в вышеуказанный слой в виде ультрадисперсных порошков.

Практическая значимость работы:

1. Разработан способ модифицирования, заключающийся в дозированном введении ультрадисперсных порошков-модификаторов в поверхностный слой через транспортирующий газ.

2. Определена рациональная концентрация порошков-модификаторов в поверхностном слое, позволяющая: уменьшить размеры структурных составляющих металла на 35-45% и повысить механические свойства поверхностного материала на 10-20% в зависимости от физико-химической природы применяемых порошков-модификаторов.

3. Разработаны, апробированы, запатентованы и внедрены в производство и в учебный процесс программы для ЭВМ №2013619143 «Моделирование объема капли при сварке с наноструктурированными модификаторами» и №2014615796

«Расчет размеров дендритов при сварке аустенитных сталей с наноструктурированными порошками» и способ механизированной сварки плавящимся электродом в среде защитных газов №2509717. Результаты работы используются в производстве на предприятиях ОАО «Металлургмонтаж», ООО НПО «СварПро» и ООО НПО «Вектор» при модифицировании поверхностного слоя сталей различного класса.

Методология и методы исследований. Работа выполнена с применением современных методов исследования: определение удельной поверхности по методу (ВЕТ) на приборе "Сорбтометр-М", микроструктурные исследования с применением сканирующей электронной микроскопии (растровый электронный микроскоп JEOL JSM-7500FA), просвечивающей электронной микроскопии (электронный микроскоп JEM-100CXII); оптической микроскопии (микроскоп Neophot-21, цифровая камера Genius VileCam), атомно-силовой микроскопии (атомно-силовой микроскоп Solver PH47-PRO); определение микротвердости по ГОСТ 9450-76 (микротвердомер ПМТ-3М); механических свойств по ГОСТ 6996-66 (машина испытательная универсальная УММ-5); коррозионной стойкости по ГОСТ 6032-2003 (оптическая микроскопия (микроскоп Neophot-21, микроскоп конфокальный лазерный сканирующий LEXTOLS4000), атомно-силовая микроскопия (атомно-силовой микроскоп Solver PH47-PRO). Метод планирования эксперимента и многофакторного анализа, осциллографирование и цифровая видеосъемка, компьютерная регистрация плавления и переноса расплавленного металла в жидкую ванну («Mecome» модификация «WP 1500», цифровая скоростная видеокамера «Видео Спринт», Осциллограф «DSO 1012A», источник питания постоянного тока «Lorch S8 SpeedPulse», блок автоматического регулирования сварки «Mecome», источник питания ТИР-315), регистрация скорости охлаждения (тепловизор ThermaCAM P65HS, программа ThermaCAM Researcher). Визуальное моделирование формы и размеров капли производилось при помощи средств САПР AutoCAD. Статистическая обработка проводилась с использованием пакетов Microsoft Office Excel. Экспериментальные исследования выполнялись на установках.

Положения, выносимые на защиту:

1. Научные обоснования технологии модифицирования поверхностного слоя сталей и сплавов различного класса (способы введения, концентрация модификаторов).
2. Совокупность результатов исследования по определению рациональной концентрации ультрадисперсных порошков-модификаторов в поверхностном слое.
3. Результаты экспериментальных исследований влияния ультрадисперсных порошков, введенных в поверхностный слой на размеры структурных составляющих и морфологические характеристики микроструктуры данного слоя.
4. Результаты экспериментального исследования влияния ультрадисперстных порошков W, Mo, AlO(OH) на коррозионную стойкость данного слоя и механические свойства поверхностного материала.

Личный вклад автора.

Автору принадлежит постановка задач исследования, выполнение теоретических исследований, проведение и участие в экспериментальных исследованиях, обработка, обобщение и анализ полученных результатов, формулирование выводов и положений, выносимых на защиту.

Степень достоверности.

В ходе выполнения диссертационной работы был сделан полный объем опытных исследований, обеспечивающий достоверность результатов. Достоверность и обоснованность основных полученных результатов и выводов подтверждаются использованием комплексных подходов, современных методов и методик исследования, методов статистической обработки экспериментальных результатов, их анализом с литературными данными и сравнением определенных в работе закономерностей результатов, полученных другими учеными.

Апробация результатов работы.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Всероссийских и международных конференциях и выставках: Международная научно-практическая конференция с элементами научной школы для молодых ученых «Инновационные технологии и экономика в машиностроении», г. Юрга, ЮТИ ТПУ, 2010-2014гг.; Всероссийская научно-практическая конференция «Металлургия: технологии, управление, инновации, качество», г. Новокузнецк, СибГИУ, 2010-2014гг.; II Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Ресурсоэффективные технологии для будущих поколений», г. Томск, ТПУ, 2011г. VI научно-техническая конференция молодых ученых и специалистов «Сварка и родственные технологии», г. Киев, ИЭС им. Е.О. Патона, 2011-2013гг.; Всероссийская заочная научно-техническая конференция «Современные проблемы повышения эффективности сварочного производства», Тольятти, ТГУ, 2011г.; Международная научно-техническая конференция, посвященная 125-летию изобретения Н.Г. Славяновым электродуговой сварки плавящимся электродом «Сварка и контроль - 2013», Пермь, ПНИПУ, 2011г.; XIV Международная научно-техническая конференция «Прогрессивная техника, технология и инженерное образование», Севастополь, 2013г. Всероссийская молодежная научная конференция «Новые материалы и технологии: состояние вопроса и перспективы развития», Саратов, 2014г. Международная выставка-ярмарка «Инновации. Инвестиции. Прогресс» г. Кемерово, 2012; Сибирский промышленный форум и выставка металлообработки и сварки, Красноярск, 2014; Международная выставка машиностроения и металлообработки "Mashex Siberia -2013", Новосибирск; Международная выставка «Металлообработки и сварка», Красноярск, 2015.

Публикации.

Основные результаты диссертации опубликованы в 25-ти печатных работах, в том числе в 6-ти статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, в 6-ти статьях в журналах, входящих в международные базы Scopus и Web of Science, в 1-ом патенте на изобретение и в 2-х свидетельствах о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Соответствие диссертации паспорту специальности 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы.

Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне соответствует формуле специальности пунктам:

«Теоретические прикладные аспекты получения, обработки и применения современных порошковых материалов и волокон различной природы, геометрии и размера, теорию и технологию компактирования частиц и волокон, управление структурой и свойствами материалов и изделий из них».

«Модифицирование поверхности обработкой высокоэнергетическими потоками заряженных и нейтральных частиц, фотонов и плазмы для обеспечения принципиально новых свойств поверхности».

Области исследований пунктам:

3. «Теоретические и экспериментальные исследования физических и химических процессов нанесения покрытий в контролируемой среде и вакууме, разработка технологии и оборудования».

6. «Разработка новых и совершенствование существующих технологических процессов производства, контроля и сертификации полуфабрикатов и изделий различного назначения из порошковых и композиционных материалов и изделий с покрытиями и модифицированными слоями».

паспорта специальности 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы, приложений, изложена на 135 страницах, содержит 41 рисунок, 2 таблицы. Список литературы составляет 202 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснован выбор темы, ее актуальность, сформулированы цель и задачи исследований, приведены основные результаты, положения, выносимые на защиту, показана научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

В первой главе изложены результаты аналитического обзора информационных источников по темам:

- способы получения ультра- и нанодисперсных порошков;
- высокотемпературная обработка коррозионностойких сталей;
- основные аспекты проблемы коррозии металла; проанализированы достоинства и недостатки существующих методов по повышению коррозионной стойкости;
- применение ультра- и нанодисперсных порошков в металлургии и машиностроении;
- управление структурой и свойствами металлов и сплавов методом модифицирования.

Намечены направления для теоретических и экспериментальных исследований по получению модифицированного поверхностного слоя и сформулированы цель и задачи работы.

Проблема получения и формирования однородной структуры модифицированного поверхностного слоя еще далека от разрешения, несмотря на значительное количество исследований. Это подтверждается продолжающимися случаями разрушений изделий в химической, металлургической, энергетической и атомной отраслях промышленности. Одним из способов решения данных проблем является получение модифицированных поверхностных слоев ультрадисперсными порошками с заданной структурой и свойствами.

Анализ по применению ультрадисперсных порошков в качестве модификаторов для формирования и управления структурой и повышения эксплуатационных свойств поверхностного слоя сталей показал, что данное направление является перспективным, но имеет ряд недостатков:

- ограничены возможности введения ультрадисперсных порошков-модификаторов в поверхностный слой;
- управление структурой и свойствами поверхностного слоя недостаточно изучено.

В данной работе в качестве модификаторов структуры поверхностного слоя были выбраны ультрадисперсные порошки W, Mo, AlO(OH), что обусловлено их высокими физико-механическими свойствами, температурой плавления и стойкостью к растворению в расплавах сталей.

На сегодняшний день существует несколько перспективных способов модифицирования поверхностных слоев с применением порошков для обеспечения принципиально новых свойств поверхности: плазменный, лазерный, ультразвуковой, обработка электрической дугой.

В данной работе в качестве инструмента для активации поверхности при модифицировании была выбрана электрическая дуга, которая нашла широкое применение при производстве и позволяет при незначительных доработках стандартного оборудования обеспечить ввод ультрадисперсных частиц через транспортирующий газ.

Электрическая дуга с вводом ультрадисперсных частиц через транспортирующий газ в зависимости от места и способа применения может использоваться в трех разновидностях: при переплаве поверхности, при наплавке поверхностного слоя, и при высокотемпературной обработке изделий с применением плавящегося электрода.

Таким образом, управление структурой и свойствами поверхностного слоя непосредственно связано с раскрытием теоретических обоснований и экспериментальных подтверждений механизма формирования однородной, мелкозернистой структуры поверхностного слоя при введении ультрадисперсных порошков-модификаторов в данный слой.

Во второй главе рассмотрено применяемое исследовательское оборудование, материалы и методики исследований. Описана разработанная экспериментальная установка для получения поверхностного слоя с применением

ультрадисперсных порошков-модификаторов и устройство для введения данных порошков в поверхностный слой. Приведены методы и оборудование для изучения порошков-модификаторов, полученных способом ЭВП, а так же методики по исследованию: структуры, строения, микротвердости, механических свойств и коррозионной стойкости поверхностного слоя.

Также во второй главе рассмотрено определение рациональной концентрации ультрадисперсных порошков-модификаторов в транспортирующем газе производилась по разработанной методике. Были выбраны следующие параметры:

- | | |
|-------------------------------------|------------------------|
| 1. Толщина дендрита | s (мкм) |
| 2. Ширина дендрита | e (мкм) |
| 3. Объем капли электродного металла | v (мм ³) |

Для нахождения рациональной концентрации ультрадисперсных порошков-модификаторов в транспортирующем газе определяли безразмерную функцию f из выражения:

$$f = s_{\delta} \cdot e_{\delta} \cdot v_{\delta}, \quad (1)$$

где s_{δ} , – безразмерная величина толщины дендрита; e_{δ} – безразмерная величина ширины дендрита; v_{δ} – безразмерная величина объема капли электродного металла.

Безразмерная величина для толщины дендрита находится из выражения:

$$s_{\delta} = \frac{s_i}{s_c}, \quad (2)$$

где s_i – действительное значение толщины дендрита при i -ом эксперименте; s_c – системное значение толщины дендрита (принимается для получения поверхностного слоя без ультрадисперсных порошков 1,5 мкм).

Безразмерная величина для ширины дендрита:

$$e_{\delta} = \frac{e_i}{e_c}, \quad (3)$$

где e_i – действительное значение ширины дендрита при i -ом эксперименте; e_c – системное значение ширины дендрита (принимается для получения поверхностного слоя без ультрадисперсных порошков 21 мкм).

Безразмерная величина для объема капли расплавленного металла:

$$v_{\delta} = \frac{v_i}{v_c}, \quad (4)$$

где v_i – действительное значение объема капли электродного металла при i -ом эксперименте; v_c – системное значение объема капли электродного металла (принимается для получения поверхностного слоя без ультрадисперсных порошков 3 мм³).

Для обеспечения модифицированного поверхностного слоя параметры s и e должны стремиться к минимуму. Стабильный процесс получения модифицированного слоя обеспечивается тогда, когда параметр v также стремиться к минимуму.

Следовательно, рациональная концентрация ультрадисперсных порошков-модификаторов в транспортирующем газе будет такой, при которой безразмерная функция (f) будет стремиться к минимуму (рис. 1):

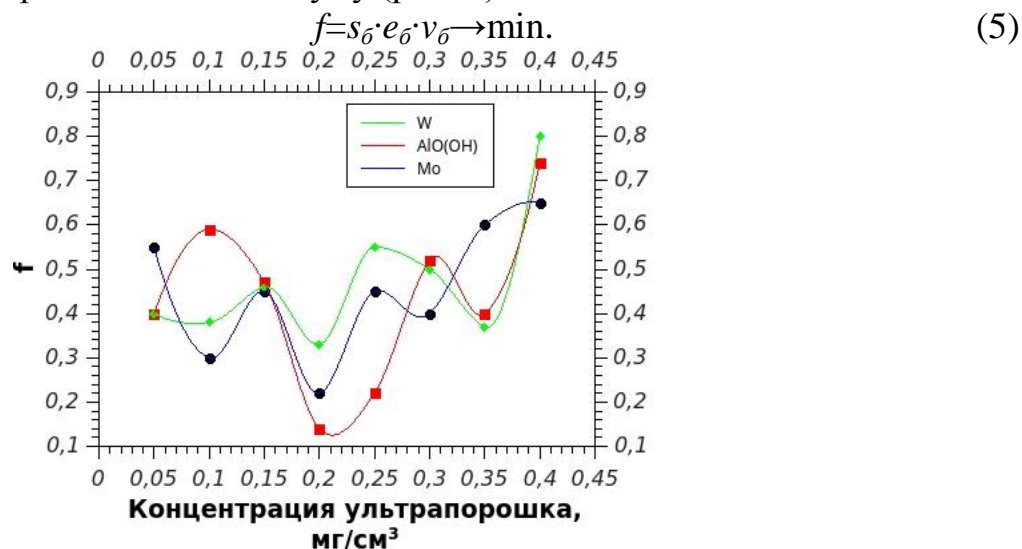


Рисунок 1 – Рациональная концентрация ультрадисперсных порошков-модификаторов в транспортирующем газе

На основе проведенного многофакторного эксперимента по влиянию различной концентрации ультрадисперсных порошков-модификаторов в транспортирующем газе на качество поверхностного слоя была получена рациональная концентрация, при которой минимальное значение безразмерной функции f составило 0,2.

В третьей главе представлены результаты по определению параметров ультрадисперсных порошков-модификаторов, полученных способом ЭВП, а также их влияние на структуру и свойства поверхностного слоя.

Модификаторы заданного размера получали способом (ЭВП) в лаборатории №12 Института физики высоких технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Порошки-модификаторы, полученные методом ЭВП на установке УДП-150, имеют сферическую форму, размер частиц лежит в интервале (10÷500) нм, площадь удельной поверхности (2-50) м²/г. Основу метода составляет импульсная подача тока высокой плотности в проводник (порядка 10⁴-10⁶ А/мм²), вследствие чего проводник взрывообразно разрушается, продукты взрыва конденсируются в атмосфере инертного газа и образуют ультраразмерные частицы. Проволоки металла диаметром 0,1-0,4 мм помещают в реактор между электродами, на которые подается мощный импульс, происходит мгновенный разогрев и испарение проволок. Пары металла разлетаются, охлаждаются и конденсируются. В результате получается порошок. Процесс проводится в атмосфере гелия, аргона или других газов.

В данной работе использовали порошки вольфрама (W) и молибдена (Mo). Для получения порошков данных металлов использовались следующие проволоки: вольфрамовая марки «ВА» Ø 0,31 мм и молибденовая «МА» Ø 0,35

мм. Микрофотографии ультрадисперсных порошков, полученных электровзрывным способом, представлены на рисунке 2 а,б.

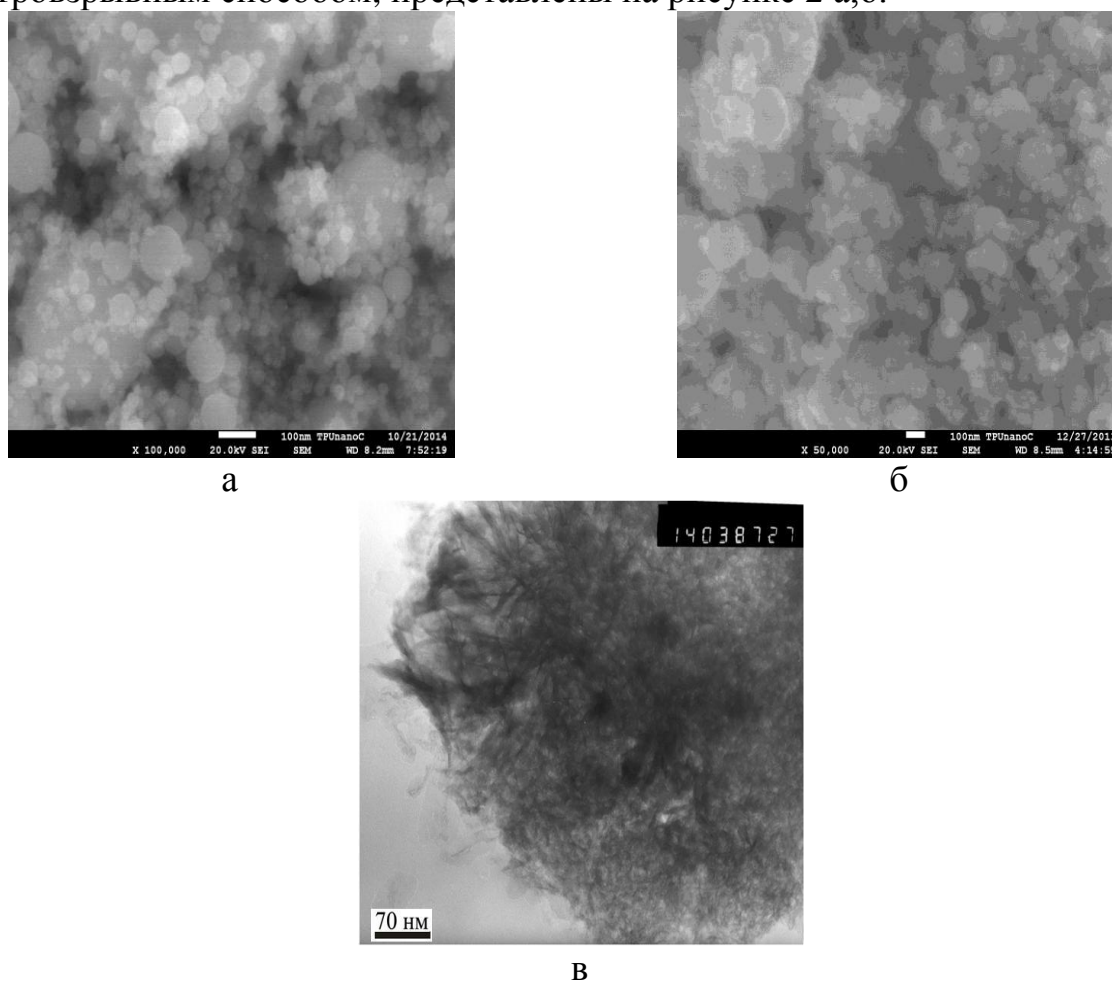


Рисунок 2 – а – сканирующая электронная микроскопия электровзрывных порошков вольфрама; б – сканирующая электронная микроскопия электровзрывных порошков молибдена; в - просвечивающая электронная микроскопия нановолокна оксигидроксида алюминия

Свойства данных порошков модификаторов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – свойства модификаторов, полученных способом ЭВП

№	Порошок-модификатор	Величина удельной поверхности, м ² /г	Диаметр частиц, нм
1	вольфрам (W)	2,6	122
2	молибден (Mo)	2,9	127

Помимо порошков, полученных способом ЭВП, использовали порошки-модификаторы, полученные методом ЭВП + термогидролиз, которые имеют размер частиц около 150 нм. Способ заключается во взаимодействии электровзрывных порошков с водой по реакции термогидролиза.

В данной работе использовали волокна оксигидроксида алюминия AlO(OH) (размер: диаметр 5 нм, длина 150 нм; величина удельной поверхности 150 м²/г). Для синтеза нановолокон оксигидроксида алюминия использовали порошки алюминия, полученные способом ЭВП с площадью удельной поверхности 7,5

м²/г. Для получения порошков алюминия использовалась алюминиевая проволока марки «АМ» Ø 0,35 мм. Затем ультрадисперсный порошок Al подвергали термогидролизу с целью получения нановолокон оксигидроксида Al (AlO(OH)). Электровзрывной порошок алюминия загружался в дистиллированную воду, предварительно нагретую до 60⁰С. Реакция взаимодействия алюминиевого порошка с водой при указанной температуре проходит в течение 25-30 минут. При этом цвет водной суспензии изменялся от темно-серого до белого цвета. После изменения цвета суспензии через 10 минут стакан с реакционной массой вытаскивают из термостатированной ванны. После охлаждения до комнатной температуры суспензию фильтруют, осадок отмывают до нейтральной среды несколькими порциями (3x300 мл) дистиллированной воды до нейтральной реакции (рН 5,5-6). После чего порошки просушивались при температуре 110-115⁰С. Микрофотографии ультрадисперсных порошков алюминия и оксигидроксида алюминия представлены на рисунке 2 в.

Влияние ультрадисперсных порошков-модификаторов и их концентрации в транспортирующем газе на свойства поверхностного слоя оценивалось по изменению структуры, микротвердости, склонности к коррозии и механическим свойствам.

Исследования по влиянию ультрадисперсных порошков на микроструктуру поверхностного слоя проводили методом оптической металлографии. Установлено, что при содержании ультрадисперсного порошка в поверхностном слое реализуется эффект модифицирования данного слоя, и средний размер дендрита уменьшается по толщине и по ширине (рис. 3).

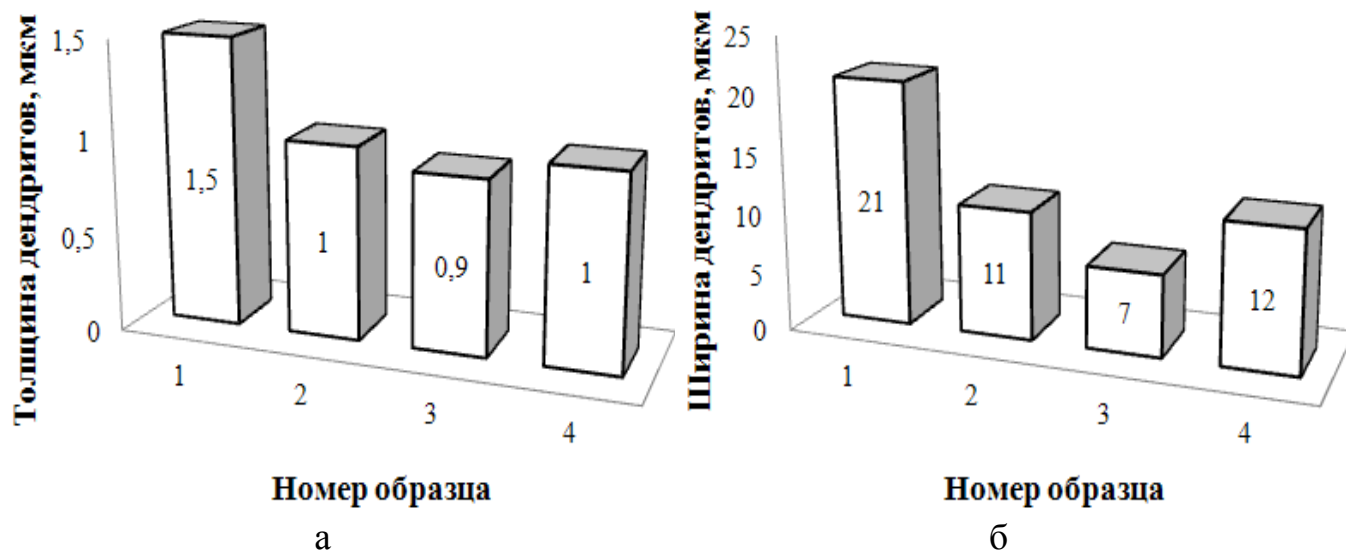


Рисунок 3 – Размер дендритов: а – толщина дендритов, б – ширина дендритов
 1 – без модификатора; 2 – модифицированный ультрадисперсным порошком W;
 3 – модифицированный ультрадисперсным порошком AlO(OH);
 4 – модифицированный ультрадисперсным порошком Mo

Размер дендрита при модифицировании поверхностного слоя ультрадисперсным порошком AlO(OH), по толщине меньше в 1,1 раза, по ширине меньше в 1,6 раза, чем при модифицировании ультрадисперсными порошками W

и Мо и в 1,7 раза меньше по толщине и в 3 раза меньше по ширине, чем без использования модификаторов.

Согласно общепринятым представлениям, чем меньше проявляется дендритное строение поверхностного слоя и чем менее грубое строение дендритов, тем лучше механические свойства данного слоя. С этих позиций поверхностный слой без модификаторов уступает поверхностным слоям, модифицированным ультрадисперсными порошками W, Mo и AlO(OH). Наиболее равновесная структура по размеру дендрита достигается модифицированием ультрадисперсным порошком AlO(OH).

Анализ исследования показал, что поверхностный слой можно разделить на три подслоя, структура которых существенно различается: подслои с полиэдрической зёрненной структурой; подслои сравнительно коротких, сильно разветвленных дендритов; подслои ориентированных дендритов.

Первый, непосредственно примыкающий к свободной поверхности подслои, можно характеризовать как подслои с полиэдрической зёрненной структурой. В этом подслое наряду с хаотически расположенными (неориентированными) дендритами наблюдаются полиэдрические зерна аустенита. Этот подслой слабо выражен в поверхностном слое без модификаторов (рис. 4 а). Толщина его 0,6 мм, что составляет 15% от общей толщины поверхностного слоя.

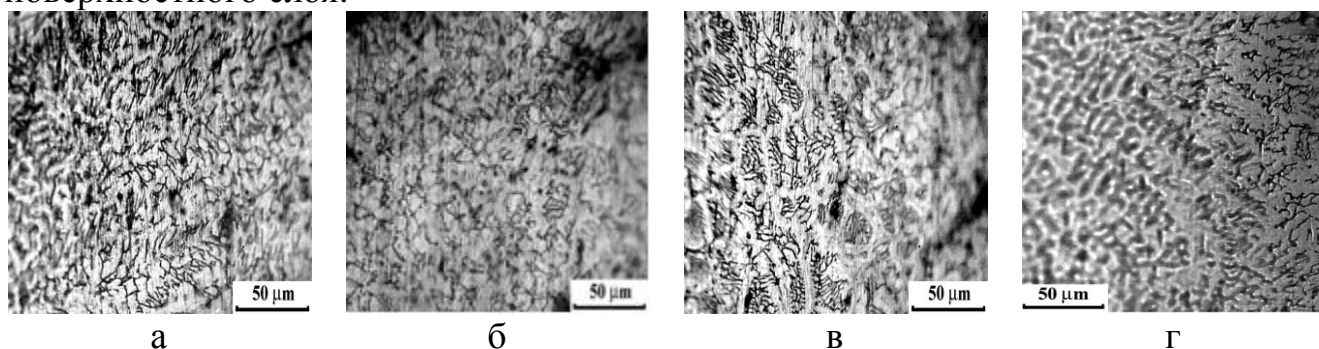


Рисунок 4 – Микроструктура подслоя полиэдрических зерен; а – без порошка; б – с добавлением порошка W; в – с добавлением порошка AlO(OH); г – с добавлением порошка Mo

Наиболее ярко «зеренный» подслой выражен в поверхностном слое, модифицированном ультрадисперсным порошком оксигидроксида алюминия (рис. 4 в). Здесь хорошо видны зерна полиэдрической морфологии, которые чередуются с островками коротких неориентированных дендритов. Толщина рассматриваемого подслоя 1,3 мм, что составляет более 30% общей толщины поверхностного слоя. В поверхностных слоях, модифицированных ультрадисперсными порошками вольфрама и молибдена (рис. 4 б,г) полиэдрическая зеренная структура также наблюдается достаточно четко. Однако особенностью является то, что в зернах располагаются короткие и сильно разветвленные дендриты. Толщина подслоя составляет 0,9 мм или 20% от общей.

Основной микроструктурной составляющей следующей подслои являются сравнительно короткие, сильно разветвленные и не имеющие преимущественной ориентации дендриты (рис. 5).

Подслои сравнительно коротких, сильно разветвленных дендритов слабо выражен в поверхностном слое без модификаторов (рис. 5 а). Здесь его толщина 1,1 мм, что составляет 28% от общей. Такая же толщина данного подслоя и в поверхностных слоях, модифицированных ультрадисперсными порошками вольфрама и молибдена (рис. 5 б, г), но она в процентном отношении меньше – 26%. Наиболее ярко подслои неориентированных дендритов выражен в поверхностном слое, модифицированном ультрадисперсным порошком оксигидроксида алюминия (рис. 5 в). При этом если в поверхностных слоях без модификатора и модифицированных ультрадисперсными порошками вольфрама и молибдена дендриты образуют практически непрерывную сетку, то в поверхностном слое, модифицированном ультрадисперсным порошком оксигидроксида алюминия наблюдаются островки свободной поверхности, где в то же время выделить границы зерен не удастся. Толщина подслоя неориентированных дендритов в поверхностном слое, модифицированном ультрадисперсным порошком оксигидроксида алюминия 1,5 мм, что составляет 32% от общей.

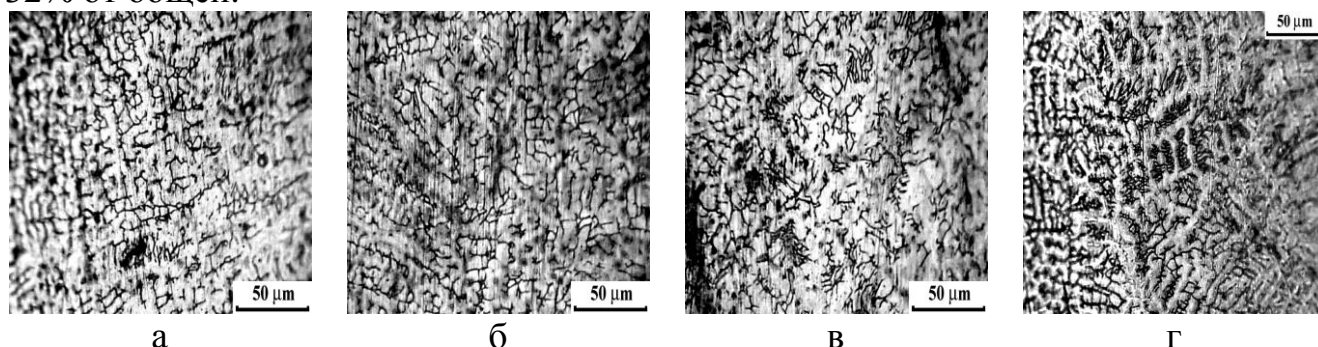


Рисунок 5 – Микроструктура подслоя неориентированных дендритов; а – без порошка; б – с добавлением порошка W; в – с добавлением порошка $AlO(OH)$; г – с добавлением порошка Mo

Этот подслои плавно переходит в следующий подслои ориентированных дендритов. Ориентация длинных осей дендритов в рассматриваемом подслое (рис. 6 а-г) нормальна к границе сплавления – вдоль направления теплового потока в основной металл.

Подслои ориентированных дендритов в поверхностном слое без модификаторов 2,3 мм, что составляет 57%, в поверхностном слое, модифицированном ультрадисперсным порошком вольфрама 2 мм или 45%, в поверхностном слое, модифицированном ультрадисперсным порошком оксигидроксида алюминия 1,8 мм или 43%, в поверхностном слое, модифицированном ультрадисперсным порошком молибдена 2 мм и 45% от общей толщины.

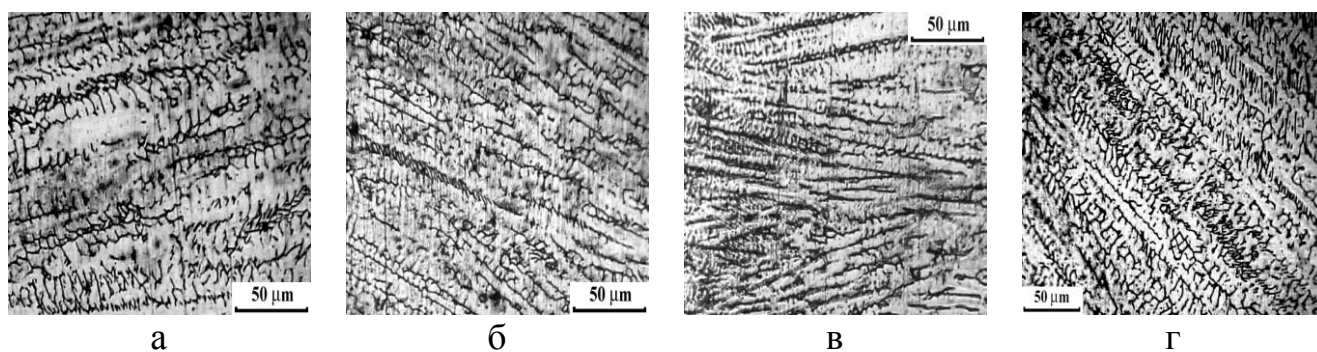


Рисунок 6 – Микроструктура подслоя ориентированных дендритов; а – без порошка; б – с добавлением порошка W; в – с добавлением порошка $AlO(OH)$; г – с добавлением порошка Mo

Далее были проведены исследования по влиянию ультрадисперсных порошков на микротвердость поверхностного слоя. Изменение микротвердости (МПа) представлено на рисунке 7.



Рисунок 7 – Влияние различных модификаторов на микротвердость: 1 – без порошка; 2 – с добавлением порошка W; 3 – с добавлением порошка $AlO(OH)$; 4 – с добавлением порошка Mo

Микротвердость металла подслоев закономерно снижается по мере перехода к металлу, неподлежащему обработке. В подслоях с модификаторами твердость выше, особенно во втором подслое.

Микротвердость металла поверхностного слоя, модифицированного ультрадисперсным порошком оксигидроксида алюминия, по сравнению с микротвердостью металла поверхностных слоев, модифицированных ультрадисперсными порошками вольфрама и молибдена выше на 6-8%, а сравнительно с микротвердостью металла без модификатора выше на 14-16%.

Таким образом, величина микротвердости подтверждает слоистое строение поверхностного слоя и отражает влияние модификаторов, которые измельчают структуру.

Структура поверхностного слоя определяет его свойства, поэтому были проведены исследования по влиянию ультрадисперсных порошков на коррозионную стойкость поверхностного слоя. Т.к. коррозионная стойкость напрямую зависит от ориентации дендритов и кристаллографии в целом. Анализ

микроструктур показал, что дендритная структура поверхностного слоя претерпела некоторые изменения. При одном и том же времени воздействия наиболее интенсивно вытравливались границы зерен у поверхностного слоя без модификаторов. Наиболее слабо травились границы зерен у поверхностных слоев, модифицированных ультрадисперсными порошками: вольфрама; оксигидроксида алюминия и молибдена.

Оценка склонности к коррозии производилась путем определения количества зерен с четко выявленными границами, ширина которых не достигает 30 мкм. Все границы зерен не достигают данной величины, но имеют различную ширину. Самые тонкие границы зерен были у поверхностного слоя, модифицированного ультрадисперсным порошком вольфрама. В данном случае отмечена и наибольшая схожесть общего вида микроструктуры контрольного поверхностного слоя, и поверхностного слоя после испытаний в агрессивной среде.

Следовательно, удалось установить различие в сопротивлении коррозии поверхностных слоев, модифицированных ультрадисперсными порошками и полученных без модифицирования.

Исследования структуры поверхностного слоя методом атомно-силовой микроскопии (рис. 8) установили разную склонность поверхностных слоев к коррозии.

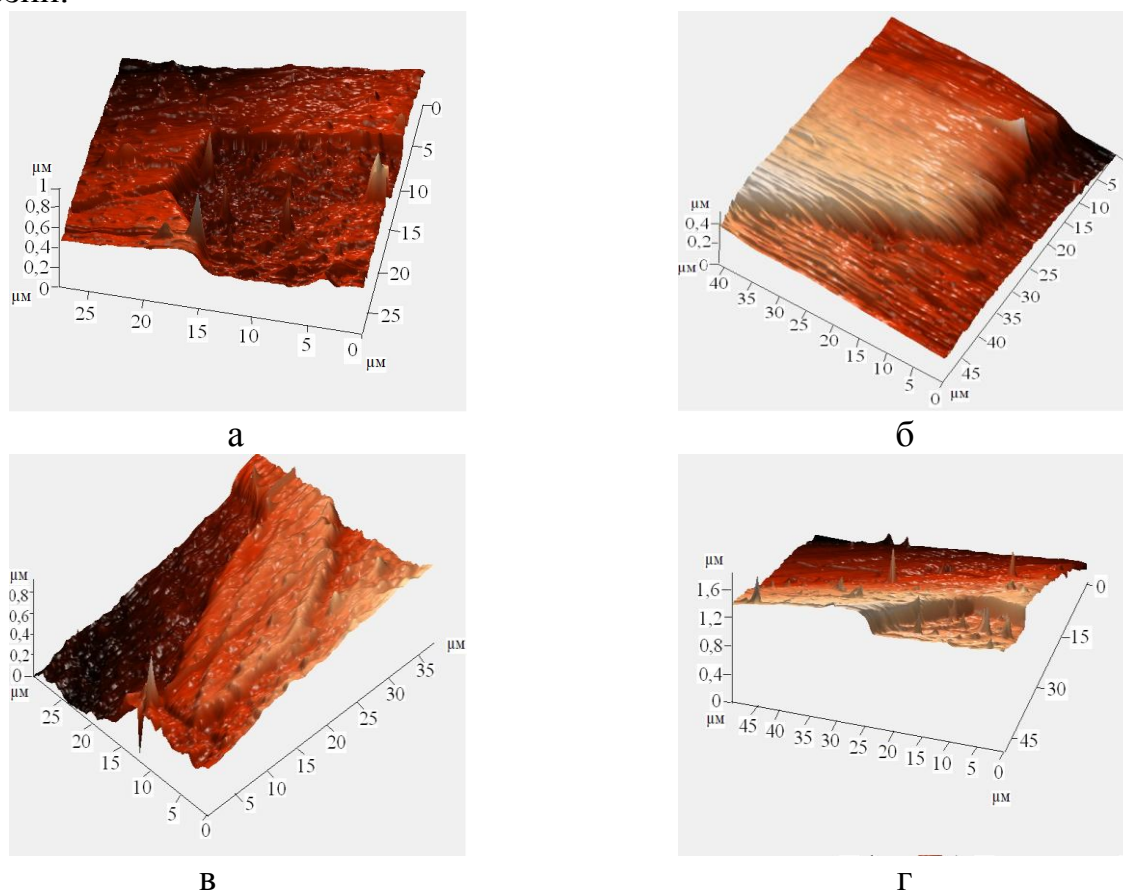


Рисунок 8 – Микроструктура образцов после испытаний: а – без порошка; б – с добавлением порошка W; в – с добавлением порошка $AlO(OH)$; г – с добавлением порошка Mo

Процесс травления происходил по всей плоскости. В зависимости от ориентации зерен их поверхность страивалась с различной скоростью (рис 8). Оценили среднюю глубину травления на разных поверхностных слоях: без модификаторов – 320 нм, модифицированный ультрадисперсным порошком вольфрама – 200 нм, модифицированный ультрадисперсным порошком оксигидроксида алюминия – 270 нм, модифицированный ультрадисперсным порошком молибдена – 250 нм.

Глубина травления у поверхностного слоя, модифицированного ультрадисперсным порошком вольфрама (рис. 8 б) по сравнению с глубиной травления поверхностных слоев, модифицированных ультрадисперсными порошками оксигидроксида алюминия и молибдена (рис. 8 в, г) выше на 20-25%, а сравнительно с глубиной травления поверхностного слоя без модификаторов (рис 8 а) выше на 37%.

Механические свойства поверхностного материала (временное сопротивление на разрыв, предел текучести и относительное удлинение) оценивали при различных температурах +20°C и +500°C. Механические свойства поверхностного материала при температуре +20°C и +500°C представлены на рисунке 9.

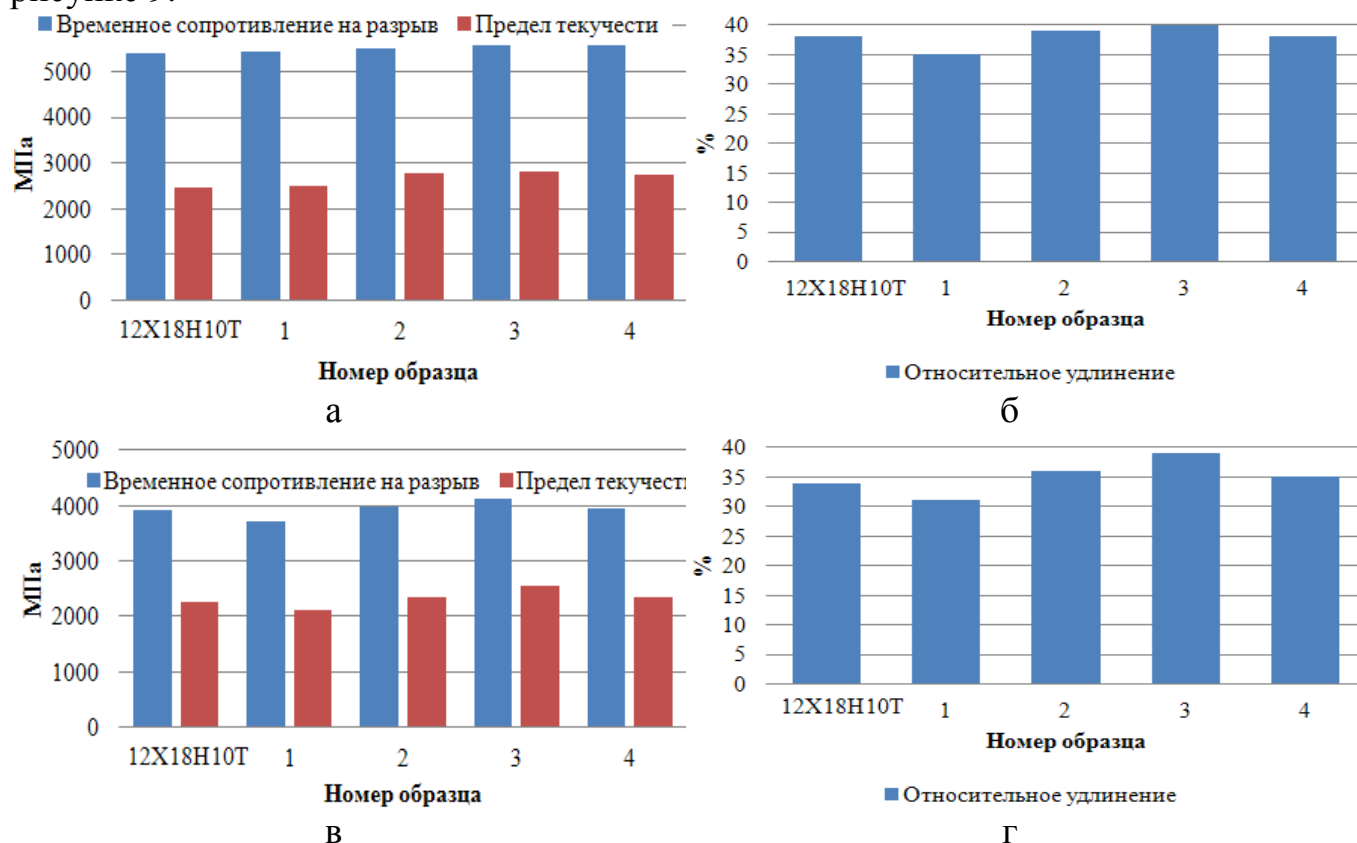


Рисунок 9 – Механические свойства: а – временное сопротивление на разрыв и предел текучести +20°C; б – относительное удлинение +20°C; в – временное сопротивление на разрыв и предел текучести +500°C; г – относительное удлинение +500°C; 1 – без модификатора; 2 – модифицированного ультрадисперсным порошком W; 3 – модифицированного ультрадисперсным порошком AlO(OH); 4 – с модифицированного ультрадисперсным порошком Mo

Установлено, что при модифицировании поверхностного слоя ультрадисперсным порошком оксигидроксида алюминия механические свойства при температуре +20°C в среднем выше на 4-11% по сравнению с механическими свойствами при модифицировании поверхностного слоя ультрадисперсными порошками вольфрама и молибдена, а сравнительно с механическими свойствами поверхностного слоя без модифицирования выше. При температуре +500°C в среднем на 3-10% и на 10-15% соответственно. Наиболее высокие механические свойства, как и лучшая микроструктура у поверхностного слоя, модифицированного ультрадисперсным порошком $AlO(OH)$, что соответствует общепринятым требованиям.

В четвертой главе представлены обобщенные экспериментальные исследования структуры и рельефа поверхностного слоя. Показано, что применение ультрадисперсных порошков позволяет управлять структурой и свойствами поверхностного слоя.

Представлено опытно-промышленное апробирование предлагаемого способа получения поверхностного слоя с применением ультрадисперсных порошков-модификаторов, полученных различными способами, по результатам которого сделано заключение о перспективности его применения при производстве и восстановлении изделий.

Также представленные результаты модифицирования поверхностного слоя ультрадисперсными порошками и влияния данных порошков на параметры микроструктуры, механические свойства, коррозионную стойкость внедрены в учебный процесс Юргинского технологического института (филиала) федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Установлено, что рассмотренные порошки-модификаторы эффективно воздействуют на процессы кристаллизации поверхностного слоя. Применение модификаторов, полученных взаимодействием электровзрывного нанопорошка алюминия с водой, более эффективно оказали воздействие на структуру и механические свойства поверхностного слоя, а модификаторы, полученные способом ЭВП, оказали положительное воздействие на коррозионную стойкость поверхностного слоя.

2. Одним из эффективных способов модифицирования поверхностного слоя является подача ультрадисперсных порошков в зону расплавленного слоя через транспортирующий газ, размер частиц при этом должен находиться в диапазоне 100-150нм. Выявлено, что максимальный эффект от модифицирования проявляется при концентрации тугоплавких ультрадисперсных частиц в поверхностном слое 0,00253 массовых процентов к сантиметру кубическому поверхностного слоя.

3. Определено, что при модифицировании поверхностного слоя ультрадисперсными порошками $AlO(OH)$, W и Mo в количестве 0,00253 массовых процентов к сантиметру кубическому поверхностного слоя реализуется

наибольший эффект модифицирования данного слоя системы Fe–C–Cr–Ni–Ti и происходит повышение его эксплуатационных свойств, что можно объяснить формированием в расплаве дополнительных центров кристаллизации, служащих инокуляторами в кристаллизующемся металле. Средний размер дендрита по толщине уменьшается в 1,5-2 раза (30-40%), по ширине в 2-3 раза (45-55%).

4. Экспериментально установлено, что в зависимости от состава применяемых порошков-модификаторов микротвердость поверхностного слоя увеличивается на 10...15%, временное сопротивление на разрыв на 5-10%, предел текучести на 10-21%, относительное удлинение до 10-25%, склонность к образованию межкристаллитной коррозии снижается до 40-50%.

5. Проведено опытно-промышленное апробирование предлагаемого способа модифицирования поверхностного слоя с применением ультрадисперсных порошков, по результатам которого сделано заключение о перспективности его применения при производстве изделий из аустенитной стали. По итогам испытаний было выявлено, что поверхностные слои, полученные по предлагаемой технологии, эксплуатируются в коррозионной среде в два раза дольше, чем поверхностные слои, полученные по стандартной технологии, а долевое участие диссертационной работы в полученном эффекте – 45%.

Результаты диссертационной работы внедрены в производство на предприятиях ОАО «Металлургмонтаж», ООО НПО «СварПро», ООО НПО «Вектор» при производстве металлоконструкций из стали аустенитного класса.

Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс и используются при подготовке специалистов, обучающихся по специальности 150202 в дисциплинах «Теория сварочных процессов», «Физико-химические основы процессов сварки, пайки, наплавки», «Технология и оборудование сварки плавлением» и бакалавров, обучающихся по направлению 15.03.01 «Машиностроение» в дисциплинах «Технология конструкционных материалов», «Технология сварки плавлением и термической резки».

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Кузнецов М.А. Нанотехнологии и наноматериалы в сварочном производстве / Кузнецов М.А., Зернин Е.А. // Сварочное производство. – 2010. – №12. – С. 23-26. (Kuznetsov M.A. Nanotechnologies and nanomaterials in welding production (review). / Zernin E.A. // Welding international, 2012, Vol. 26, №4, p. 311-313.).

2. Кузнецов М.А. Управление структурой и свойствами металлов методом модифицирования (обзор) / М.А. Кузнецов, Д.Е. Колмогоров, Е.А. Зернин // Технология машиностроения. – 2012 – №.2 – С. 5-8.

3. Кузнецов М.А. Строение, морфология и дисперсность металла, наплавленной дуговой сваркой плавящимся электродом в аргоне в присутствии наноструктурированных модификаторов / М.А. Кузнецов, Е.А. Зернин, Д.Е. Колмогоров, Г.В. Шляхова, В.И. Данилов // Сварка и диагностика. – 2012. – №6. – С. 8-10.

4. Кузнецов М.А. Влияние ультрадисперсных порошков-модификаторов на структуру сварного шва / М.А. Кузнецов, С.П. Журавков, Е.А. Зернин, Д.Е. Колмогоров, Н.А. Яворовский // Известия вузов. Физика. – 2013 – Т. 56 – №. 7/2. – С. 260-264.

5. Кузнецов М.А. Коррозионная стойкость сварных соединений, полученных с использованием нанопорошков / М.А. Кузнецов, Журавков, С.П. Е.А. Зернин, Н.А. Яворовский // Известия вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – №. 9/3. – С. 118-122.

6. Кузнецов М.А. Структурообразование сварных соединений в присутствии нанопорошка молибдена / М.А. Кузнецов, С.П. Журавков, Е.А. Зернин, Н.А. Яворовский // Известия вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – №. 9/3. – С. 123-127.

Патенты и программы:

1. Патент на изобретение № 2509717 по заявке №2012118699 от 04.05.2012, зарегистрированного в Государственном реестре изобретений РФ 20.03.2014 Бюл. №8 Срок действия патента истекает 04.05.2032г. Кузнецов М.А., Солодский С.А., Колмогоров Д.Е., Зернин Е.А. Способ механизированной сварки плавящимся электродом.

2. Кузнецов М.А., Лукашов А.С., Зернин Е.А., Павлов Н.В. Моделирование объема капли при сварке с наноструктурированными модификаторами. (Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ) // Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. - № 2013619143 от 26.09.2013г.

3. Кузнецов М.А., Карцев Д.С., Зернин Е.А., Павлов Н.В. (Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ) // Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. - № 2014615796 от 03.06.2014г.

Публикации в научной периодике, индексируемой международными базами данных (Scopus, Web of Science):

1. Kuznetsov M.A. Application of nanostructured powders to control characteristic of electrode metal transfer and the process of weld structurization / M.A. Kuznetsov, E.A. Zernin, V.I. Danilov, D.S. Kartsev // Applied Mechanics and Materials. – 2013 – Vol. 379. – PP. 199-203.

2. Kuznetsov M.A. Influence of Molybdenum Nanopowder Concentration on Welded Joint Microstructure / M.A. Kuznetsov, E.A. Zernin, A.S. Lukashov, S.P. Zhuravkov // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – Vol. 682. – P. 438-442.

3. Kuznetsov M.A. Influence of nanopowders on corrosion resistance of welded joints / Zernin E.A., Zhuravkov S.P., Yavorovsky N.A. // Advanced Materials Research, 2014, Vol. 1040, p. 837-844.

4. Kuznetsov M.A. Methods for defining the concentration of nanostructured powders in protective gas and its effect on the microstructure of deposit metal / M.A. Kuznetsov, S.A. Barannikova, E.A. Zernin, A.V. Filonov, D.S. Kartsev // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – Vol. 770. – P. 28-33.

5. Kuznetsov M.A. Influence of conditions of copper wires electric explosion on dispersity of produced nanopowders / Zhuravkov S.P., Pustovalov A.V., Zhantuarov S.R. // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – Vol. 682. – P. 324-326.

6. Kuznetsov M.A. Corrosion and mechanical properties of austenitic steel weld joints / M.A. Kuznetsov, E.A. Zernin, V.I. Danilov, D.E. Kolmogorov, L.N. Zoubenko // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2015, Vol. 91, 012010 doi:10.1088/1757-899X/91/1/012010.