

УДК 620.184:542.93

DOI: 10.17223/24135542/8/4

**Г.В. Шляхова<sup>1,2</sup>, С.А. Баранникова<sup>1,3</sup>, М.А. Кузнецов<sup>4</sup>, Л.Б. Зуев<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск, Россия)*

<sup>2</sup> *Северский технологический институт НИЯУ МИФ (г. Северск, Россия)*

<sup>3</sup> *Национальный исследовательский Томский государственный университет (г. Томск, Россия)*

<sup>4</sup> *Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского Томского политехнического университета (г. Юрга, Россия)*

## **Влияние на микроструктуру наплавленного металла наноструктурированных порошков**

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Государственной академии наук в 2017–2020 гг. и гранта Российского фонда фундаментальных исследований по проекту 17-08-00751-а.

*Приведены результаты экспериментальных исследований влияния наноструктурированных порошков-модификаторов на микроструктуру и коррозионную стойкость сварных соединений. Показано, что при введении наноструктурированных модификаторов уменьшается размер дендрита, образуется наиболее равновесная структура, что повышает коррозионную стойкость сварных швов.*

**Ключевые слова:** *наноструктурированные порошки; сварочная ванна; защитный газ; дуговая сварка; микроструктура.*

### **Введение**

Известно, что коррозионная стойкость сварных соединений ниже коррозионной стойкости основного металла. Часто можно наблюдать и прямое разрушение сварных соединений вследствие структурной коррозии в наплавленном металле и зоне термического влияния. Свой вклад в снижение эксплуатационных свойств вносят и условия эксплуатации сварных швов. Все это в комплексе является основной причиной разрушения сварных соединений трубопроводов, аппаратов химической, энергетической и металлургической промышленности [1–2].

На практике для управления структурообразованием и механическими свойствами сварных соединений [3–4] используется намеренное введение в расплав тугоплавких частиц для увеличения числа центров индуцированной кристаллизации, которое приводит к измельчению зерна при затвердевании. Такой прием применяется и для измельчения структурных составляющих наплавленного металла [3, 5]. Введение непосредственно в сварочную ванну нанодисперсных металлических и неметаллических порошков-модификаторов повышает эффект управления микроструктурой.

Среди известных физических методов получения наноразмерных порошков особое место занимает метод электрического взрыва проводника

(ЭВП), являющийся импульсным быстропротекающим процессом. Этим методом получают не только порошки чистых металлов, но и порошки различных соединений на основе металлов (карбиды, оксиды, нитриды, сульфиды и др.) [6–7]. Частицы имеют сферическую форму, распределение частиц по размерам подчиняется нормально-логарифмическому закону, средний размер частиц лежит в диапазоне 100–500 нм.

Известно, что одно из наиболее перспективных направлений применения этих порошков – модификация свойств различных материалов [8].

Опираясь на имеющиеся результаты, в данной работе мы исследовали вопрос влияния наноструктурированных порошков на микроструктуру сварного шва и его коррозионную стойкость.

### **Экспериментальная часть**

В экспериментальных исследованиях была произведена сварка образцов, изготовленных из стали 12Х18Н10Т, плавящимся электродом по схеме, описанной в работах [9–11]. Образцы наплавлялись по двум различным технологиям: наплавка в среде аргона проволокой сплошного сечения с добавлением наноразмерного порошка вольфрама (W); наплавка в среде аргона проволокой сплошного сечения с добавлением наноразмерного порошка молибдена (Mo). Режимы сварки для всех вариантов одинаковы.

Для исследования микроструктуры были изготовлены поперечные шлифы на каждом образце. При изготовлении шлифов использовались механическая шлифовка и полировка на алмазной пасте АСМ 10/7–1/0 и химическое травление в «царской водке» (смесь концентрированных азотной  $\text{HNO}_3$  и соляной  $\text{HCl}$  кислот, взятых в соотношении 1:3). Исследование проводилось методом оптической металлографии на микроскопе Neophot-21 с записью изображений при помощи цифровой камеры Genius VileCam.

Проведение испытаний на коррозионную стойкость сварных образцов проводили по ГОСТ 6032 в растворе серной и сернокислот меди в присутствии металлической меди и фтористого натрия [10].

Помимо этого изучение структуры сварного шва до и после испытаний на коррозионную стойкость осуществлялось на атомно-силовом микроскопе Solver PH47-PRO контактным методом. Суть метода заключается в том, что кантилевер непосредственно касается поверхности образца и повторяет её рельеф по мере прохождения поверхности.

### **Результаты экспериментов и их обсуждение**

Травление шлифов по указанному режиму позволило выявить микроструктуру и наплавленного, и основного металла. Структура основного металла во всех случаях соответствует структуре горячекатаной нержавеющей стали 12Х18Н10Т (рис. 1). Она представлена полиэдрическими сдвойникованными зёрнами, средний размер которых составляет  $31 \pm 16$  мкм. В обоих образцах на границе раздела наблюдаются дефекты в

виде непроваренных макрополостей диаметром до 800 мкм и микрорастрескивание длиной до 700 мкм.

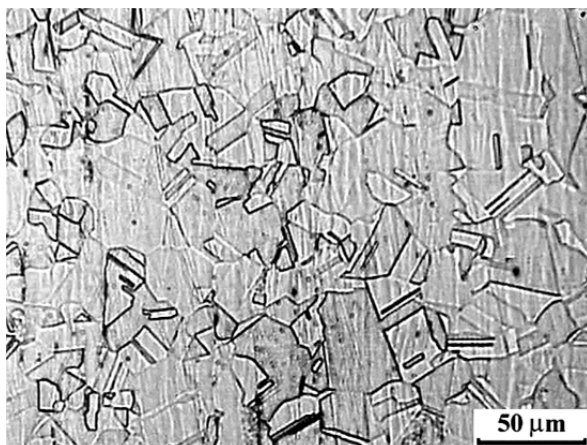


Рис. 1. Структура основного металла

Зона термического влияния во всех образцах имеет четко выраженную границу и одинаковую ширину (рис. 2).

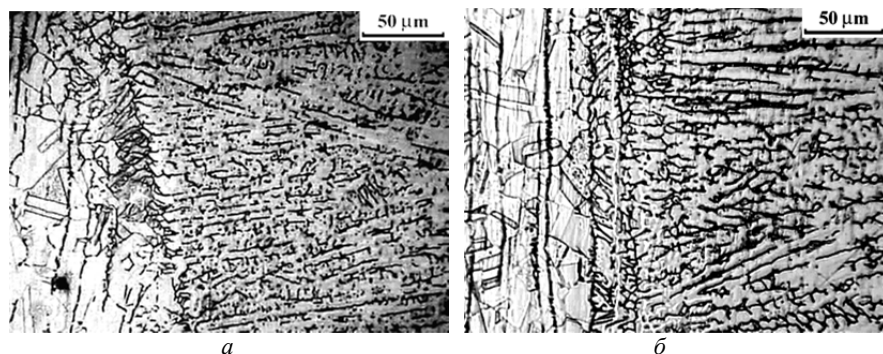


Рис. 2. Граница сплавления основной металл – наплавленный металл:  
*a* – наплавка с добавлением наноразмерного порошка Mo; *б* – наплавка  
с добавлением наноразмерного W

Наплавленный металл условно можно разделить на две зоны, структура которых существенно различна. Более детально структурные составляющие этих слоев исследовали методом атомно-силовой микроскопии.

Основной микроструктурной составляющей первого слоя являются сравнительно короткие, разветвленные и не имеющие преимущественной ориентации дендриты. Наиболее ярко слой неориентированных дендритов выражен в образце, модифицированном вольфрамом. На рис. 3, *a* в 3D-изображении хорошо видно, что они не имеют ярко выраженной ориента-

ции. В образце, модифицированном наноструктурированным порошком вольфрама, ширина границ дендритов такая же, как и в образце с молибденом. Общий вид и ориентация коротких, сильно разветвленных, не имеющих ориентации дендритов аналогичен общему виду образца, модифицированного молибденом. Однако в узлах, где соприкасаются соседние дендриты, она уменьшается до 2 мкм. Толщина данного слоя в образце составляет  $\approx 1,2$  мм, т.е. 30% от общей. Далее этот слой плавно переходит в следующий слой ориентированных дендритов.

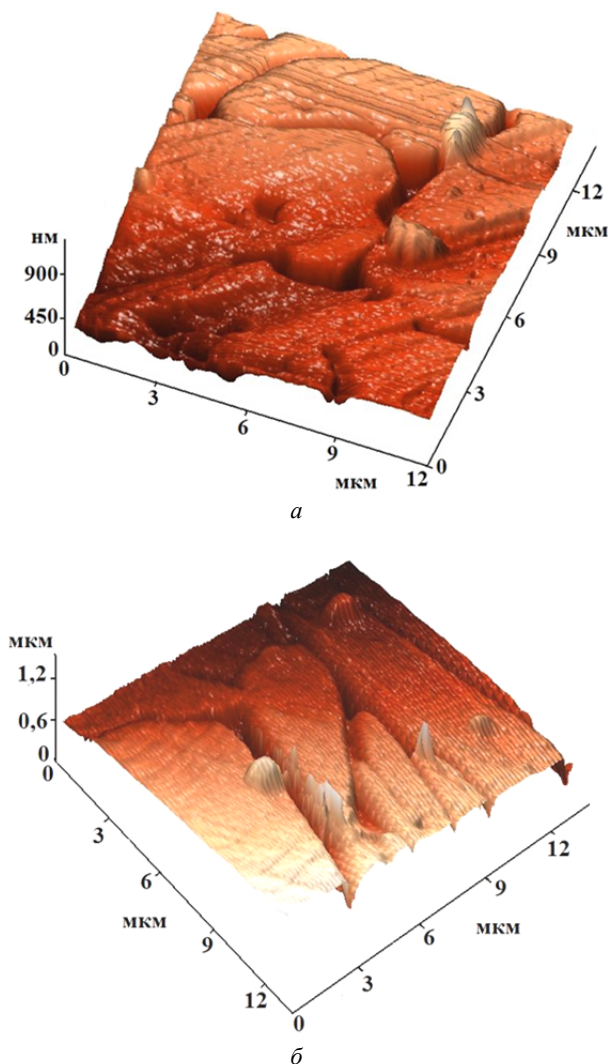


Рис. 3. АСМ-изображения слоя неориентированных дендритов: *а* – наплавка с добавлением наноразмерного Мо; *б* – наплавка с добавлением наноразмерного W

Результаты обработки АСМ-изображений показали, что ширина границ дендритов не превышает 330 нм (рис. 3, б). Разветвления дендритов в слое образца с добавлением нанопорошка Мо имеют небольшую длину (5–15 мкм).

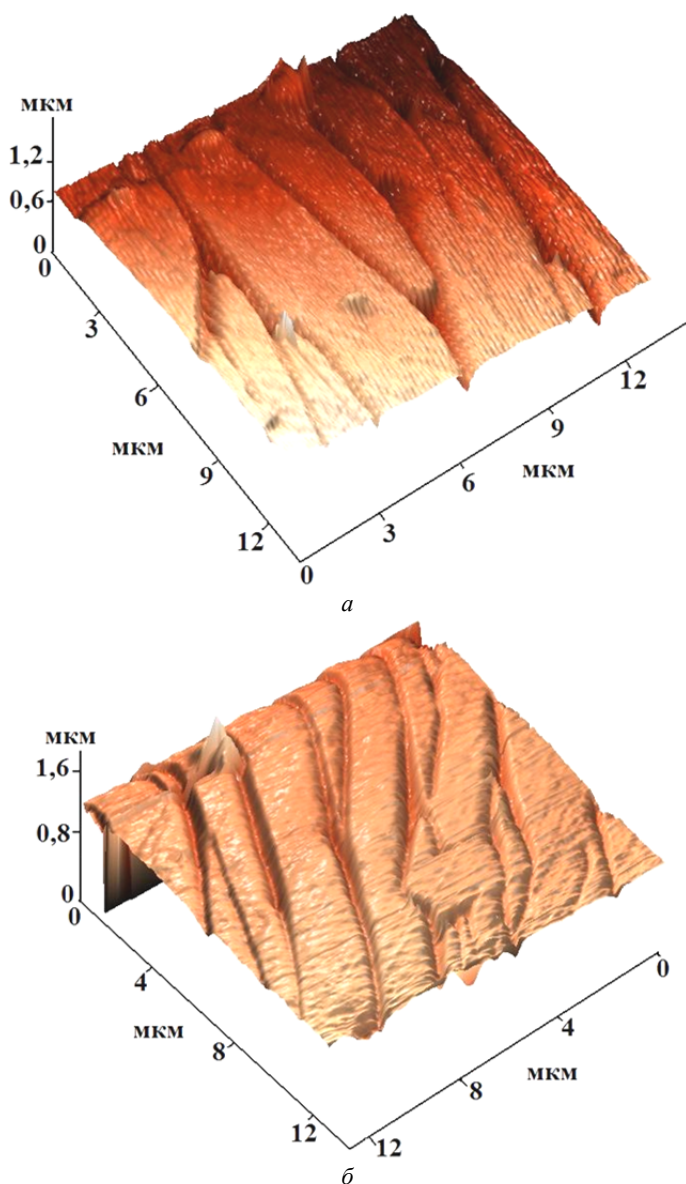


Рис. 4. АСМ-изображения слоя ориентированных дендритов:  
а – наплавка с добавлением наноразмерного порошка Мо;  
б – наплавка с добавлением наноразмерного W

Ориентация длинных осей дендритов во втором слое нормальна к границе сплавления. В обоих образцах (и с молибденом, и с вольфрамом) вблизи границы сплавления образуются полосы, разделенные промежутками свободной поверхности. Однако в образце, модифицированном нанопорошком молибдена, в каждой полосе длинные оси дендритов практически параллельны, а разветвленность практически отсутствует (см. рис. 4, *а*). В то же время в образце, где в качестве модификатора применялся вольфрам, полосы дендритов не наблюдались, но здесь очень четко выражена параллельность длинных осей (см. рис. 4, *б*).

Испытания на коррозионную стойкость проводили на образцах, выполненных в трех режимах сварки: с добавлением наномодификаторов W и Mo и без добавок.

Результаты исследований сварных швов при испытаниях на коррозионную стойкость представлены в таблице.

**Результаты коррозионной стойкости сварных швов**

Время, мин	Глубина травления, мкм		
	Без добавок	Mo	W
30	60	40	25
70	130	75	55
110	205	150	110
140	140	250	200

Исследования на атомно-силовом микроскопе показали, что травление происходит не по границам зерен, а по всей поверхности образца. В зависимости от ориентации зерен их поверхность стравливалась слабее или сильнее. Так как травление зерен происходило с различной скоростью, оценивали среднюю глубину травления на разных образцах: без наномодификатора – 330 мкм; с добавлением нанопорошка W – 200 мкм; с добавлением нанопорошка Mo – 250 мкм (рис. 5).

Из рис. 5 и таблицы хорошо видно, что глубина травления дендритов зависит от времени нахождения в агрессивной среде. Так, наибольшее влияние коррозионная среда оказала на образец без добавок модификатора, в то время как наименьшая глубина травления была зафиксирована у образца с добавлением нанопорошка вольфрама.

Оценка наплавленного металла проводилась по глубине вытравливания междендритных промежутков. Они во всех образцах в агрессивной среде вытравливались сильнее. Глубина вытравленных канавок в среднем составила 40 мкм, а ширина достигала максимум 2 мкм. Таким образом, порошковый наномодификатор на эти параметры значимого влияния не оказал.

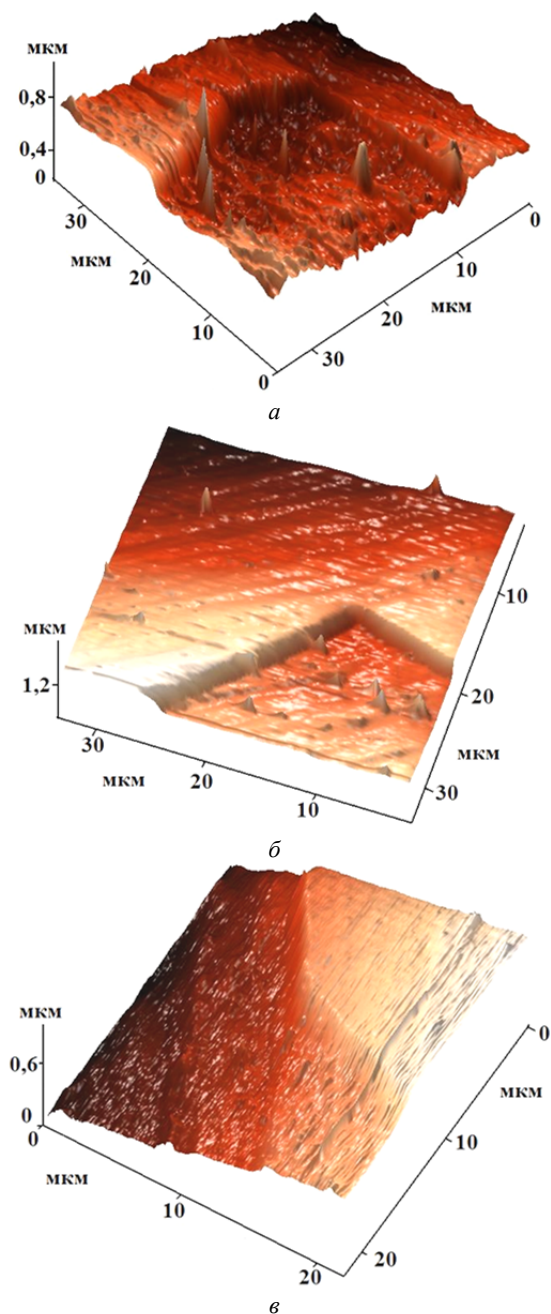


Рис. 5. АСМ-изображения зерен в зоне термического влияния:  
*a* – без добавок; *б* – наплавка с добавлением наноразмерного порошка Mo;  
*в* – наплавка с добавлением наноразмерного W

## **Заключение**

Согласно общепринятым представлениям, чем больше проявляется дендритное строение наплавленного металла и чем более грубое строение дендритов, тем хуже эксплуатационные характеристики сварного шва. С этих позиций сварной шов в образце, модифицированном нанопорошком молибдена, уступает образцу, модифицированному вольфрамом, наименьшая глубина травления отмечена также у образца, модифицированного наноструктурированным порошком вольфрама, он меньше всего подвергался растравливанию при коррозионных испытаниях. Наименее стойким оказался образец без модификатора.

## **Литература**

1. Коломийцев Е.В. Коррозионно-усталостная прочность тавровых соединений стали 12Х18Н10Т и методы ее повышения // Автоматическая сварка. 2012. № 12. С. 41–43.
2. Кривоносова Е.А., Синкина Е.А., Горчаков А.И. Влияние типа покрытия электрода на коррозионную стойкость металла шва стали 08Х18Н10Т // Сварочное производство. 2012. № 4. С. 38–41.
3. Лившиц Л.С. Металловедение для сварщиков (сварка сталей). М. : Машиностроение, 1979. 253 с.
4. Соколов Г.Н., Лысак И.В., Трошков А.С., Зорин И.В., Горемыкина С.С., Самохин А.В., Алексеев А.Н., Цветков Ю.В. Модифицирование структуры наплавленного металла нанодисперсными карбидами вольфрама // Физика и химия обработки материалов. 2009. № 6. С. 41–47.
5. Рябчиков И.В., Панов А.Г., Корниенко А.Э. О качественных характеристиках модификаторов // Сталь. 2007. № 6. С. 18–23.
6. Яворовский Н.А. Получение ультрадисперсных порошков методом электрического взрыва // Известия вузов. Физика. 1996. № 4. С. 114–136.
7. Кузнецов М.А., Зернин Е.А., Колмогоров Д.Е., Шляхова Г.В., Данилов В.И. Строе-ние, морфология и дисперсность металла, наплавленной дуговой сваркой плавящимся электродом в аргоне в присутствии наноструктурированных модификаторов // Сварка и диагностика. 2012. № 6. С. 8–10.
8. Еремин Е.Н. Применение наночастиц тугоплавких соединений для повышения качества сварных соединений из жаропрочных сплавов // Омский научный вестник. 2009. № 3. С. 63–67.
9. Кузнецов М.А., Шляхова Г.В., Данилов В.И., Зернин Е.А., Карцев Д.С. Коррозионная стойкость сварных соединений, полученных с применением электровзрывных нанопорошков неорганических материалов // Сварка и диагностика. 2016. № 2. С. 16–19.
10. Кузнецов М.А., Журавков С.П., Зернин Е.А., Яворовский Н.А. Структурообразование сварных соединений в присутствии нанопорошка молибдена // Известия вузов. Физика. 2014. Т. 57, № 9/3. С. 123–127.
11. Kuznetsov M.A., Barannikova S.A., Zernin E.A., Filonov A.V., Kartcev D.S. Methods for defining the concentration of nanostructured powders in protective gas and its effect on the microstructure of deposit metal // Applied Mechanics and Materials. 2015. Vol. 770. P. 28–33.

### **Авторский коллектив:**

**Шляхова Галина Витальевна**, канд. техн. наук, научный сотрудник лаборатории прочности Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (г. Томск, Россия);



доцент кафедры «Машины и аппараты химических и атомных производств» Северского технологического института – филиала НИЯУ МИФИ (г. Северск, Россия). E-mail: shgv@ispms.tsc.ru

**Бараникова Светлана Александровна**, д-р физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физики прочности Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук; профессор кафедры «Механика деформируемого твердого тела» Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: bsa@ispms.tsc.ru

**Зуев Лев Борисович**, доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. лабораторией физики прочности Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук; профессор кафедры «Теория прочности и проектирования» Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: lbz@ispms.tsc.ru

**Кузнецов Максим Александрович**, канд. техн. наук, сотрудник кафедры сварочного производства Юргинского технологического института филиала Национального исследовательского Томского политехнического университета (г. Юрга, Россия). E-mail: kvznechik85@mail.ru

---

*Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2017, 8, 49-58. DOI: 10.17223/24135542/8/4

---

**G.V. Shlyakhova<sup>1,2</sup>, S.A. Barannikova<sup>1,3</sup>, M.A. Kuznetsov<sup>4</sup>, L.B. Zuev<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Institute of Strength Physics & Materials Science, SB RAS (Tomsk, Russia)*

<sup>2</sup> *Seversk Technological Institute Branch of State Autonomous Educational Institution of Higher Education National Research Nuclear University MEPhI (Seversk, Russia)*

<sup>3</sup> *National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)*

<sup>4</sup> *Yurga Institute of Technology of the National Research Tomsk Polytechnic University (Yurga, Russia)*

### **Effect on the microstructure of deposit metal nanostructured powders**

*The experimental results of the effect of nanostructured powder modifier on the microstructure and corrosion resistance of weldments are presented. Specimens were fused by two methods: welding by solid cross-section wire, with the addition of nanosized tungsten powder in a medium of argon (W); and welding by solid cross-section wire, with the addition of nanosized molybdenum powder in a medium of argon (Mo). Welding conditions were the same in both methods. The joint welds were studied by an optical metallography method using the Neophot 21 microscope. Corrosion tests of the welded specimens were conducted according to State Standard 6032. Weld composition study before and after corrosion tests was performed using the Solver PH47-PRO atomic-force microscope by the contact method. The weld metal has a layered structure, which is caused by changes in the heat dissipation conditions while it moves deeper into the melt pool. It is shown that the addition of nanostructured modifiers leads to decrease in the size of the dendrite and the best equilibrium structure is formed, which increases the corrosion resistance of weldments.*

*It has been observed that through the addition of nanostructured powder of Mo and W into metal weld, intercrystalline corrosion of the welding joint does not occur. It is established that the increase in corrosion resistance increasing with the modified surface of layer results from the different orientation of dendrites and crystallography. The lowest depth of etching was found in a sample modified with tungsten nanopowder; therefore, during corrosion tests, it was least affected by etching. The greatest impact on the environment was on the sample without additives of nanomodifiers. Thus, the weld joint in the specimens modified by molybdenum nanopowder is inferior to the sample modified by tungsten.*

**Keywords:** nanostructured powders; weldpool; shielding gas; arc welding; microstructure.

### *References*

1. Kolomiitsev E.V. Corrosion and fatigue durability tavorvykh of compounds of steel 12X18H10T and methods of her increase. Automatic welding. 2012, 12, 41–43.
2. Krivonosova E.A., Sinkina E.A., Gorchakov A.I. Influence like electrode covering on corrosion resistance of metal of a seam of steel 08X18H10T. Welding production. 2012, 4, 38–41.
3. Livshits L.S. Metallurgical science for welders (welding of staly). M.: Mechanical engineering, 1979, 253 p.
4. Falcons G.N., Lysak I.V., Troshkov A.S., Zorin I.V., Goremykina S.S., Samokhin A.V., Alekseev A.N., Tsvetkov Yu.V. Modifying of structure of the built-up metal nanodisperse carbides of tungsten. Physics and chemistry of processing of materials. 2009, 6, 41–47.
5. Hazel grouses I.V., Panov A.G., Korniyenko A.E. About qualitative characteristics of modifiers. M. Steel. 2007, 6, 18–23.
6. Yavorovsky N.A. Receiving ultradisperse powders by method of electric explosion. News of higher education institutions. Physics. 1996, 4, 114–136.
7. Smiths M.A., Zernin E.A., Kolmogorov of E., Shlyakhova G.V., Danilov V.I. A structure, morphology and dispersion of metal, the built-up arc welding by the melting electrode in argon in the presence of the nanostructured modifiers. Welding and diagnostics. 2012, 6, 8–10.
8. Eremin E.N. Application of nanoparticles of refractory connections for improvement of quality of welded connections from heat resisting alloys. Omsk scientific bulletin. 2009, 3, 63–67.
9. Smiths M.A., Shlyakhov G.V., Danilov V.I., Zernin E.A., Kartsev D.S. Corrosion resistance of welded compounds of the electroexplosive nanopowders of inorganic materials received with application. Welding and diagnostics. 2016, 2, 16–19.
10. Smiths M.A., Zhuravkov S.P., Zernin E.A., Yavorovsky N.A. Structurization of welded connections in the presence of molybdenum nanopowder. News of higher education institutions. Physics. 2014, 57(9/3), 123–127.
11. Kuznetsov M.A., Barannikova S.A., Zernin E.A., Filonov A.V., Kartcev D.S. Methods for defining the concentration of nanostructured powders in protective gas and its effect on the microstructure of deposit metal. Applied Mechanics and Materials. 2015, 770, 28–33.

#### **Information about authors:**

**Shlyakhova Galina V.**, Ph.D of technics science, Researcher of Laboratory of Strength Physics, Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS; docent of Department Machines and Devices of Chemical and Nuclear Industries of Seversk Technological Institute, branch NRNU MEPhI (Tomsk, Russian Federation). E-mail: shgv@ispms.tsc.ru

**Barannikova Svetlana A.**, Doctor of physical and mathematical sciences, Leading Researcher of Laboratory of Strength Physics, Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS; Professor of Department Mechanics of deformable solids of Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: bsa@ispms.tsc.ru

**Zuev Lev B.**, Doctor of physical and mathematical sciences, Professor, head of Laboratory of Strength Physics, Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS; professor of Department Theory of Strength and Design of Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: lbz@ispms.tsc.ru

**Kuznetsov Maksim A.**, Ph.D of technics science, Employee of the Welding Department of the Yurga Technological Institute, branch of Tomsk State University (Yurga, Russian Federation). E-mail: kvznechik85@mail.ru