

ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СТАЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОЦЕССОВ НАПЛАВКИ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ И СВАРКИ ВЗРЫВОМ*

*Д.В. ЛАЗУРЕНКО, канд. техн. наук, доцент
И.А. БАТАЕВ, канд. техн. наук, доцент
А.А. РУКТУЕВ, аспирант
А.М. ТЕПЛЫХ, канд. техн. наук, доцент
В.В. САМОЙЛЕНКО, аспирант
И.А. ПОЛЯКОВ, аспирант
(НГТУ, г. Новосибирск)*

Поступила 1 октября 2013
Рецензирование 5 ноября 2013
Принята к печати 10 ноября 2013

Лазуренко Д.В. – 630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20,
Новосибирский государственный технический университет,
e-mail: pavlyukova_87@mail.ru

Методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки были сформированы титан-танталсодержащие коррозионностойкие покрытия на поверхности заготовок из сталей 40Х и 06Х18Н10Т. Структурные исследования показали, что в процессе наплавки порошковых смесей в поверхностных слоях стальных образцов формируется гетерофазная структура эвтектического типа. Уровень коррозионной стойкости покрытий, сформированных на заготовках из стали 40Х и хромоникелевой аустенитной стали 06Х18Н10Т, повысился в 1,5–3 раза относительно исходных материалов. Однако такое повышение является несущественным, поскольку электронно-лучевое легирование титана танталом позволяет понизить скорость его коррозии в 190 раз. С учетом полученных результатов была предложена технология формирования коррозионно-стойких покрытий на стальных заготовках, включающая в себя прокатку титановых заготовок, поверхностно легированных танталом, их последующую термическую обработку и сварку взрывом со стальными пластинами.

Ключевые слова: вневакуумная электронно-лучевая наплавка, коррозионно-стойкие покрытия, титансодержащие порошковые смеси, низколегированная сталь, нержавеющая сталь.

Введение

В настоящее время проблема, связанная с повышением ресурса работы оборудования, используемого на предприятиях по переработке токсичных отходов и на других объектах повышенной опасности, является весьма актуальной. Критическим параметром материалов, используемых для изготовления этого оборудования является коррозионная стойкость. Материалы, находящиеся в постоянном контакте с агрессивной средой, подвержены преждев-

ременному разрушению, которое может привести к катастрофическим последствиям. Наиболее широко для изготовления емкостей, в которых реализуется переработка и хранение опасных отходов, используются хромоникелевые коррозионно-стойкие стали аустенитного класса [1]. Эти материалы выполняют две функции: во-первых, они обеспечивают прочность самой конструкции, а во-вторых, – высокую коррозионную стойкость. Однако в некоторых случаях уровня коррозионной стойкости традиционно используемых материалов недостаточно. Одним из

* Работа проведена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг., соглашение № 14.В37.21.1569 от 24 сентября 2012 г.

подходов к решению этой проблемы может быть улучшение химической стойкости углеродистых и легированных сталей путем формирования на поверхности стальных заготовок коррозионно-стойких наплавленных слоев.

В качестве альтернативного подхода можно рассматривать применение сплавов на основе титана, которые обладают повышенной прочностью, коррозионной стойкостью и при этом являются высоко технологичными. Известно [2-5], что при легировании титана танталом его коррозионная стойкость резко возрастает. Введение в титан всего лишь 5 % тантала оказывает положительное влияние на его стойкость при эксплуатации в агрессивных средах. При добавлении 40 % Та формируется сплав, показатели коррозионной стойкости которого сопоставимы со стойкостью чистого тантала. Следует подчеркнуть, что в особо агрессивных средах, например в кипящей азотной кислоте, тантал ведет себя практически инертно. Однако тантал является дорогостоящим материалом, что ограничивает его широкое применение в промышленном производстве. Таким образом, рациональным является формирование титановых заготовок, поверхностно легированных танталом. Эффективной технологией, позволяющей получать материалы такого типа, является вневакуумная электронно-лучевая наплавка [6-10].

При реализации электронно-лучевой наплавки возможно получение покрытий толщиной 1,5...2 мм на толстолистовых титановых заготовках. Однако для обеспечения повышенной коррозионной стойкости на поверхности титановой заготовки достаточно наличия коррозионно-стойкой прослойки гораздо

меньшей толщины. Снижения толщины легированного слоя и титановой основы можно достичь путем прокатки поверхностно легированной композиции. Следующий этап предлагаемого технологического процесса заключается в сварке взрывом тонколистового легированного титана (обеспечивающего повышенный уровень коррозионной стойкости) и толстолистовой углеродистой или низколегированной стали (выполняющей функцию конструкционного материала). Описанная технология позволит сэкономить дорогостоящие исходные материалы (титан и тантал) и в то же время получить надежный и долговечный конструкционный материал с требуемыми свойствами.

В работе был проведен анализ двух способов формирования материалов с поверхностными коррозионностойкими слоями. Первый заключался в наплавке смеси порошков титана и тантала на углеродистую низколегированную сталь 40X и на хромоникелевую сталь аустенитного класса 06X18H10T. В качестве альтернативного способа была предложена наплавка тантала на титановую основу, последующая ее прокатка, термическая обработка и сварка взрывом сформированной заготовки со стальной основой.

Материалы и методы исследования

Титан-танталовые порошковые смеси наплавлялись на заготовки из углеродистой низколегированной стали 40X и из хромоникелевой стали аустенитного класса 06X18H10T размерами 100×50×10 мм. Основные режимы наплавки приведены в табл. 1 и 2. Покрытия, сформированные на стали 40X, отличались

Таблица 1

Режимы наплавки титансодержащих порошковых смесей на сталь 40X

№ п/п	Подложка	Ток, А	Флюс		Плотность насыпки, г/см ²	Легировующие элементы, соотношение по массе	
			Состав	Количество, %		Ti	Ta
1	40X	27	CaF ₂ +LiF	40	0,33	1	3
2	40X	27	CaF ₂ +LiF	40	0,33	1	2
3	40X	27	CaF ₂ +LiF	40	0,33	1	1

Таблица 2

Режимы наплавки титансодержащих порошковых смесей на заготовки из стали 06X18H10T

№ п/п	Подложка	Ток	Флюс		Плотность насыпки, г/см ²	Легировующие элементы, соотношение по массе			Химический состав, % (вес.)	
			Состав	Количество, % (вес.)		Ti	Ta	Cr	Ti	Ta
1	06X18H10T	27	MgF ₂	40	0,33	1	3	-	2,7	7,54
2	06X18H10T	27	MgF ₂	40	0,33	1	4	-	1,53	4,92
3	06X18H10T	26	MgF ₂	40	0,33	1	2	2	1,7	3,28

соотношением модифицирующей и смачивающей компоненты. На заготовки из стали 06X18H10T наплавляли смеси порошков «Ti-Ta» и «Ti-Ta-Cr».

Структурные исследования композитов были проведены на оптическом микроскопе Carl Zeiss Axio Observer A1m и на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 50 XVP. Рентгенофазовый анализ выполнен на θ - θ -дифрактометре ARL X'TRA с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Коррозионную стойкость образцов из стали 40X с наплавленными покрытиями оценивали по потере массы материала в условиях воздействия 10 %-го раствора HNO_3 в воде. Оценка уровня коррозионной стойкости покрытий, наплавленных на сталь 06X18H10T, проводилась по результатам испытаний образцов в кипящем 68 %-м растворе азотной кислоты в воде.

Результаты и обсуждение

Металлографические исследования материалов, полученных в процессе электронно-лучевой обработки, свидетельствуют о формировании сложной градиентной структуры. Поперечное сечение образца из стали 40X, поверхностно легированного титаном и танталом, показано на рис. 1. В структуре образца можно выделить три характерные зоны: наплавленное покрытие, зону термического влияния и зону основного металла, не претерпевшего существенных структурных изменений. В зонах термического влияния всех

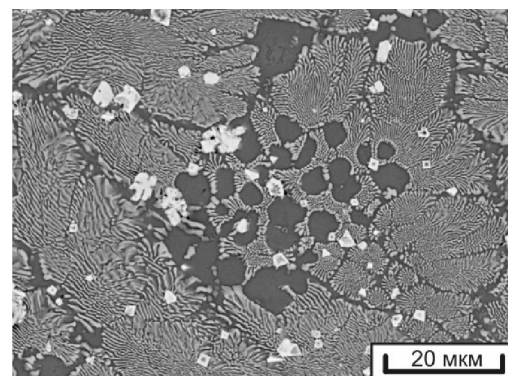


Рис. 1. Общий вид образца из стали 40X с наплавленным покрытием

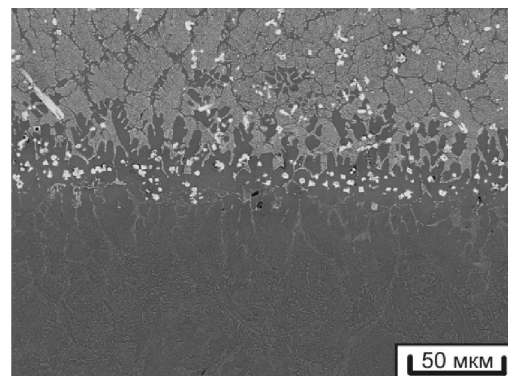
образцов присутствует мартенсит (рис. 2, в). Покрытия, наплавленные на заготовки из углеродистой стали, преимущественно имеют эвтектическое строение (рис. 2, а). Анализ диаграммы состояния «Fe-Ti» и результаты рентгенофазовых исследований свидетельствуют о присутствии в покрытии эвтектики состава $\text{Fe}_2\text{Ti} + \alpha\text{-Fe}$ (рис. 2, в).

В наплавленных образцах зафиксировано наличие карбидной фазы. Карбиды присутствуют как в наплавленном слое, так и в переходной зоне. Сосредоточены они преимущественно вдоль границы раздела «покрытие – основной металл» (рис. 2, б).

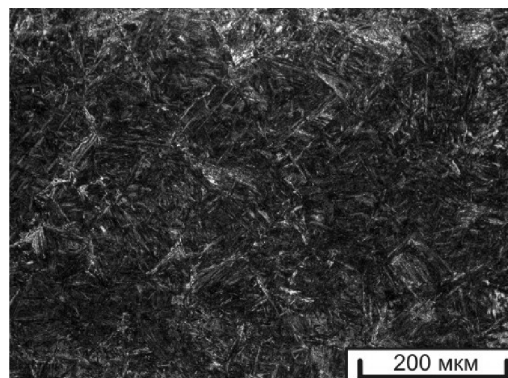
Сложная градиентная структура формируется также и при наплавке титансодержащих порошковых смесей на заготовки из стали 06X18H10T. В зонах термического влияния всех образцов содержатся равноосные зерна аустенита. В переходной области, соединяющей покрытие



а



б



в

Рис. 2. Микроскопические исследования различных зон образцов из стали 40X, поверхностно легированных титаном и танталом:

а – покрытие; б – переходная зона с границей раздела; в – зона термического влияния

и зону термического влияния, зафиксировано образование кристаллов вытянутой формы (рис. 4, б). В покрытиях наблюдается эвтектическая структура (рис. 4, а). Результаты рентгенофазового анализа представлены на рис. 5. Эвтектика в покрытиях на стали 06X18H10T преимущественно располагается по границам бывших аустенитных зерен.

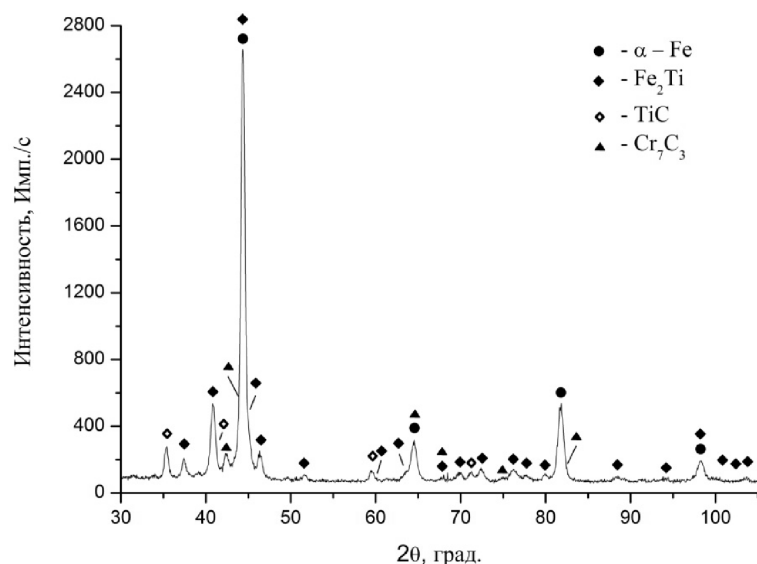
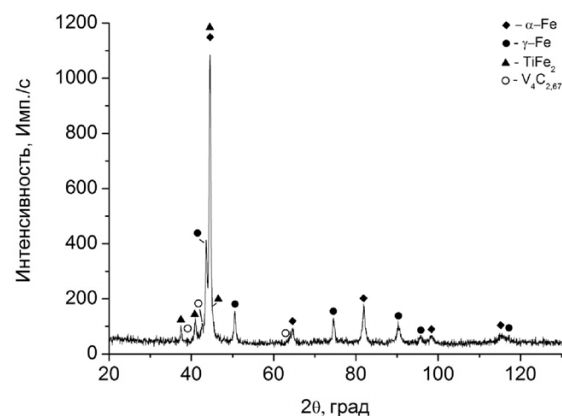
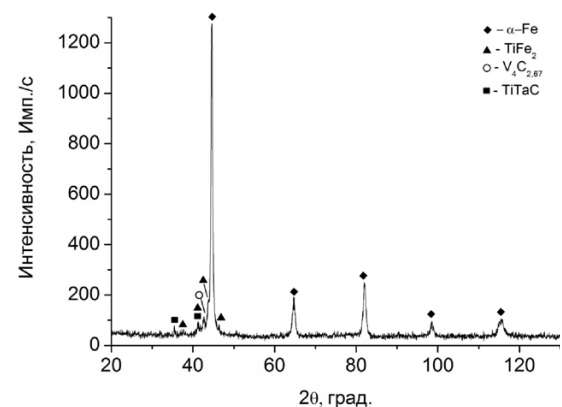


Рис. 3. Дифрактограмма покрытия на стали 40X

Результаты испытаний образцов из стали 40X с наплавленными покрытиями в 10 %-м растворе азотной кислоты в воде показали, что скорость коррозии данных материалов по сравнению с не легированной сталью 40X снизилась всего лишь в 1,5–3 раза и составила 350...950 мм/год. Такие результаты не позволяют рекомендовать материал для

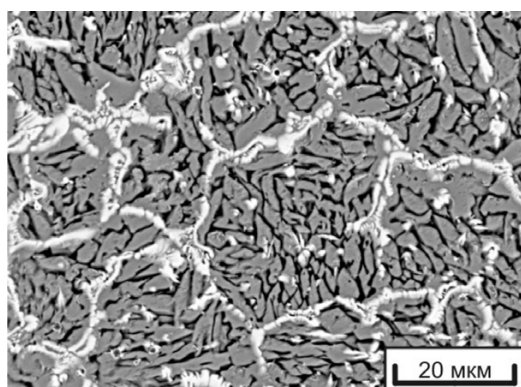


а

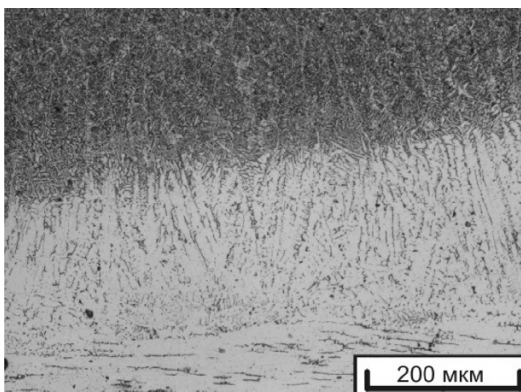


б

Рис. 5. Результаты рентгенофазового анализа образцов, полученных путем наплавки порошковых смесей состава «Ti-Ta» и «Ta-Ta-Cr» на сталь 06X18N10T



а



б

Рис. 4. Структура покрытия (а) и границы раздела «покрытие–основной металл» (б) на образцах из стали 06X18N10T

изготовления конструкций, эксплуатирующихся в особо агрессивных средах. Электронно-лучевая наплавка смеси порошков титана, тантала и хрома способствует двукратному повышению коррозионной стойкости стали 06X18N10T. Однако такое изменение свойств материала также нельзя считать приемлемым.

С целью многократного повышения коррозионной стойкости анализируемых сталей предлагается применение комбинированного технологического процесса. Основные его этапы заключаются в наплавке на титановые заготовки толщиной 10...12 мм танталовых покрытий, последующей прокатке композиции до толщины 2 мм и менее, термической обработке проката (для восстановления пластичности материала) и сварке взрывом со стальной основой.

Содержание тантала в покрытии выбирается с учетом требуемой коррозионной стойкости материала. Проведенные ранее исследования свидетельствуют о том, что технология вневакуумной электронно-лучевой наплавки позволяет сформировать

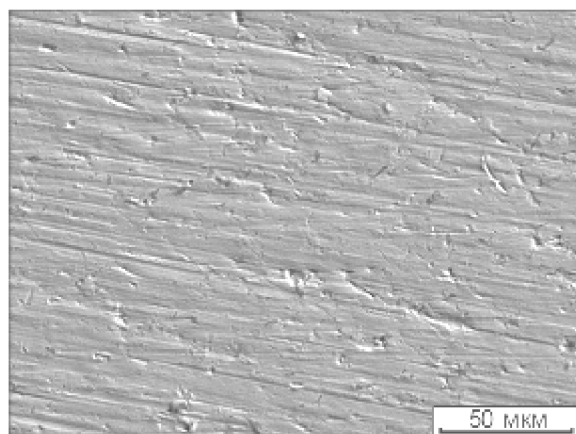
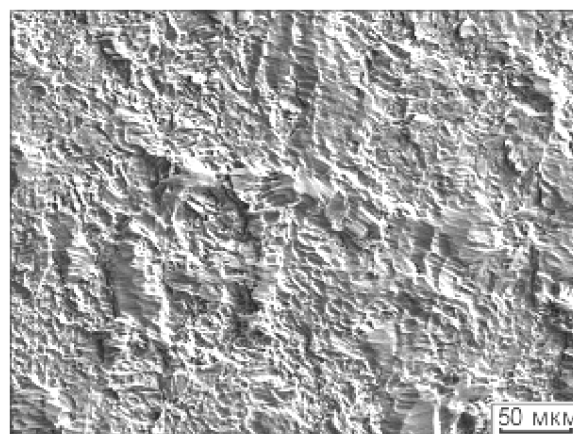

a

б

Рис. 6. Поверхность покрытия Ti-22,4 %Ta (*a*) и титана VT1-0 (*б*) после испытаний на коррозионную стойкость в течение 240 ч в кипящей азотной кислоте [7, 10]

ровать высококачественные покрытия толщиной до 2 мм на основе из технически чистого титана [6–9]. Коррозионная стойкость покрытий, в состав которых входит 22,4 % тантала, в кипящем 68 %-м растворе азотной кислоты в 190 раз превышает коррозионную стойкость чистого титана [6].

Методом растровой электронной микроскопии покрытий, содержащих 22,4 % Ta, после коррозионных испытаний в кипящей концентрированной азотной кислоте следов коррозии на поверхности образцов обнаружено не было. При этом на пластинах титана VT1-0 сформирована поверхность с развитым рельефом, свидетельствующим о протекании процессов коррозионного разрушения материала (рис. 6) [7, 10].

Заготовки с коррозионно-стойкими покрытиями прокатывали в горячем (для титана) состоянии. Предварительный нагрев образцов под прокатку составляет 800 °С. Экспериментальные исследования показали, что степень обжата поверхностно легированных титановых пластин может составлять 80 % (рис. 7). При этом толщина наплавленного слоя снижается до ~ 300 мкм. Для снятия внутренних напряжений перед сваркой взрывом проводился дополнительный отжиг прокатанных заготовок при температуре 850 °С в течение одного часа. Процесс

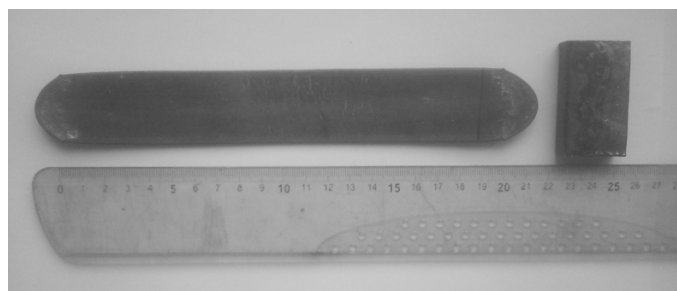


Рис. 7. Титановая заготовка, поверхностно легированная танталом, после прокатки

сварки взрывом пары «титан – сталь» изучен подробно [11–15]. Получение композиции такого типа в данной работе дополнительно не анализировалось. Анализ полученных результатов свидетельствует о целесообразности проведения дальнейших исследований по реализации предложенной комбинированной обработки. Поведение композиции типа «Ti–Ta» свидетельствует о возможности получения более тонких пластин, предназначенных для соединения сваркой взрывом с толстолистовыми стальными заготовками.

Выводы

Исследования по формированию на стальных заготовках коррозионно-стойких покрытий свидетельствуют о низкой эффективности технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки титан- и танталсодержащих порошковых смесей. Металлографические исследования свидетельствуют о формировании в наплавленных покрытиях сложной гетерофазной структуры, содержащий хрупкую эвтектику состава $Fe_2Ti + \alpha-Fe$ и другие структурные составляющие. Коррозионная стойкость таких покрытий по сравнению с анализируемыми сталями возрастает не более чем в три раза. С целью многократного повышения коррозионной стойкости предложена технология, заключающаяся в прокатке титановых пластин, на которые предварительно наплавлялась смесь порошков титана и тантала, последующей термообработке сформированных заготовок и их последующей сварке взрывом со стальными пластинами.

Список литературы

1. Raj B., Mudali U.K. Materials development and corrosion problems in nuclear fuel reprocessing plants // Progress in Nuclear Energy. – 2006. – V. 48. – P. 283–313.

2. Ягодин Г.А. Технология металлов в атомной технике. – М.: Атомиздат, 1974. – 344 с.

3. Mareci D., Chelarin R., Gordin D.-M., Ungureanu G., Gloriant T. Comparative corrosion study of Ti-Ta alloys for dental application // *Acte Biomaterialia*. – 2009. – Vol. 5. – P. 3625 – 3639.

4. De Souza K.A., Robin A. Preparation and characterization of Ti-Ta alloys for application in corrosive media // *Materials Letters*. – 2003. – Т. 57, № 20. – P. 3010 – 3016.

5. Малахов А.И., Жуков А.П. Основы металловедения и теории коррозии. – М.: Высш. шк., 1978. – 192 с.

6. Golkovski M.G., Bataev I.A., Bataev A.A., Ruktuev A.A., Zhuravina T.V., Kuksanov N.K., Salimov R.A., Bataev V.A. Atmospheric electron-beam surface alloying of titanium with tantalum // *Materials Science & Engineering*. – 2013. – A 578. – P. 310-317.

7. Голковский М.Г., Веселов С.В., Батаев И.А., Батаев А.А., Журавина Т.В., Руктуев А.А. Рентгеноструктурные исследования поверхностных слоев титана, легированного танталом // *Ползуновский вестник*. – 2012. – № 3/1. – С. 85–89.

8. Журавина Т.В., Батаев И.А., Голковский М.Г., Руктуев А.А., Самойленко В.В. Коррозионная стойкость слоев «Ti-Ta», сформированных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковой смеси на пластины из технически чистого титана // *Ползуновский вестник*. – 2012. – № 3/1. – С. 80–84.

9. Журавина Т.В., Батаев И.А., Руктуев А.А., Алхимов А.П., Ленивцева О.Г., Бутыленкова О.А. Вневакуумная электронно-лучевая наплавка порошков системы титан – тантал – ниобий на титан BT1-0 // *Обработка металлов*. – 2012. – № 3 (56). – С. 90–95.

10. Журавина Т.В. Структура и свойства биметаллических материалов на основе титана, полученных по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки и сварки взрывом: дис...канд. техн. наук. – Новосибирск, 2012. 207 с.

11. Захаренко И. Д. Сварка металлов взрывом. – Минск: Наука и техника, 1990. – 205 с.

12. Дерibas А.А. Физика упрочнения и сварки взрывом. – Новосибирск: Наука, 1980. – 221 с.

13. Первухина О.Л., Бердыченко А.А., Первухин Л.Б., Олейников Д.В. Влияние состава атмосферы на образование соединения титана со сталью при сварке взрывом // *Известия Волгогр. гос. техн. ун-та*. – 2006. – № 9. – С. 51–54.

14. Трыков Ю.П., Шморгунов В.Г., Гуревич Л.М. Титан–сталь: от биметалла до интерметаллидных композитов // *Известия Волгогр. гос. техн. ун-та*. – 2008. – Т. 10, № 2. – С. 5–14.

15. Белоусов В.П., Седых В.С., Трыков Ю.П. Механические свойства титаново-стальных соединений (с промежуточными слоями), сваренных взрывом // *Сварочное производство*. – 1971. – № 9. – С. 19–21.

Obrabotka metallov

N 4(61), October–December 2013, Pages 58-64

The improvement of corrosion resistance of steel constructions by using the processes of overlay welding of the powder mixtures and explosion welding

D.V. Lazurenko, I.A. Bataev, A.A. Ruktuev, A.M. Teplyh, V.V. Samoylenko, I.A. Polyakov.

Novosibirsk State Technical University, Prospect K. Marksa, 20
Novosibirsk, 630073, Russia

E-mail: pavlyukova_87@mail.ru

Received 1 October 2013

Revised 5 November 2013

Accepted 10 November 2013

Abstract

Using the method of electron beam overlay welding, corrosion-resistant coatings containing titanium and tantalum were fabricated on the surfaces of blanks made of 40X and 06X18H10T steels. The structure investigations revealed that during the powder mixtures overlay welding process heterophase eutectic structure is formed. The corrosion

resistance of coatings fabricated on steel 40X blanks and chromium-nickel austenitic steel blanks is 1.5...3 times higher in comparison with the raw materials. However such improvement is insignificant insofar as electron beam alloying of titanium with tantalum decreases its corrosion rate in 190 times. Taking into account the obtained results, the technology of corrosion-resistant coating formation is suggested. It includes rolling of the surface alloyed titanium billets, its subsequent heat treatment and explosive welding with steel plates.

Keywords: electron beam overlay welding in the air, corrosion-resistant coatings, titanium-containing powder mixtures, low-alloyed steels, stainless steel.

References

1. Raj B., Mudali U.K. Materials development and corrosion problems in nuclear fuel reprocessing plants. *Progress in Nuclear Energy*. 2006, Vol. 48, pp. 283–313.
2. Yagodin G.A. *Tehnologija metallov v atomnoj tehnike* [Process Metallurgy in Nuclear Engineering]. Moscow, Atomizdat, 1974. 344 p.
3. Mareci D., Chelarin R., Gordin D.-M., Ungureanu G., Gloriant T. Comparative corrosion study of Ti-Ta alloys for dental application. *Acte Biomaterialia*. 2009, Vol. 5, pp. 3625 – 3639.
4. De Souza K.A., Robin A. Preparation and characterization of Ti-Ta alloys for application in corrosive media. *Materials Letters*. 2003, Vol. 57, no. 20, pp. 3010 – 3016.
5. Malahov A.I., Zhukov A.P. *Osnovy metallovedeniya i teorii korrozii* [Fundamentals of Metallurgy and Corrosion theory]. Moscow, Vysshaja shkola Publ., 1978. 192 p.
6. Golkovski M.G., Bataev I.A., Bataev A.A., Ruktuev A.A., Zhuravina T.V., Kuksanov N.K., Salimov R.A., Bataev V.A. Atmospheric electron-beam surface alloying of titanium with tantalum. *Materials Science & Engineering: A*. 2013, Vol. 578, pp. 310-317.
7. Golkovskij M.G., Veselov S.V., Bataev I.A., Bataev A.A., Zhuravina T.V., Ruktuev A.A. *Polzunovskij vestnik*, 2012, no. 3/1, pp. 85-89.
8. Zhuravina T.V., Bataev I.A., Golkovskij M.G., Ruktuev A.A., Samojlenko V.V. *Polzunovskij vestnik*, 2012, no. 3/1, pp. 80-84.
9. Zhuravina T.V., Bataev I.A., Ruktuev A.A., Alhimov A.P., Lenivceva O.G., Butylenkova O.A. *Obrabotka metallov (tehnologija, oborudovanie, instrumenty)*, 2012, no. 3 (56), pp. 90-95.
10. Zhuravina T.V. *Struktura i svojstva bimetallicheskih materialov na osnove titana, poluchennyh po tehnologii vnevakuumnoj jelektronno-luchevoj naplavki i svarki vzryvom*. Diss. kand. tekhn. nauk [Structure and properties of bimetallic materials based on titanium obtained technology electron beam welding and explosion welding. Dr. tech. sci. diss.]. Novosibirsk, NSTU, 2012. 207 p.
11. Zaharenko I. D. *Svarka metallov vzryvom* [Metal welding explosion]. Minsk, Nauka i tehnika, 1990. 205 p.
12. Deribas A. A. *Fizika uprochneniya i svarki vzryvom* [Physics hardening and explosion welding]. Novosibirsk, Nauka, 1980. 221 p.
13. Pervuhina O.L., Berdychenko A.A., Pervuhin L.B., Olejnikov D.V. *Izvestija Volgogradskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta. Serija: Svarka vzryvom i svojstva svarnyh soedinenij*, 2006, Iss. 2, no. 9, pp. 51 – 54.
14. Trykov Yu. P., Shmorgun V.G., Gurevich L.M. *Izvestija Volgogradskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta. Serija: Problemy materialovedeniya, svarki i prochnosti v mashinostroenii*, 2008, Vol. 10, Iss. 2, pp. 5–14.
15. Belousov V. P., Sedyh V. S., Trykov Yu. P. *Svarochnoe proizvodstvo*, 1971, no. 9, pp. 19–21.