

УДК 621.357.75

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ В ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ СВАРКИ ХЛАДОСТОЙКИХ И КРИОГЕННЫХ СТАЛЕЙ

© 2021 г. Академик РАН А. И. Рудской<sup>1,\*</sup>, С. Г. Паршин<sup>1</sup>

Поступило 06.07.2021 г.

После доработки 17.08.2021 г.

Принято к публикации 19.08.2021 г.

В работе изложены научные и технологические принципы получения электрохимических наноконкомпозитов из никелевой матрицы, фторида и бориды лантана на электродных сварочных материалах. Показан положительный эффект воздействия редкоземельных наноконкомпозитов на ударную вязкость и микроструктуру сварных швов из высокопрочных хладостойких и криогенных сталей при низкой температуре.

*Ключевые слова:* электрохимические покрытия, редкоземельные соединения, сварочные материалы, высокопрочные стали, модифицирование

DOI: 10.31857/S2686953521040075

### ВВЕДЕНИЕ

Освоение Арктики и районов Крайнего Севера является стратегическим направлением развития РФ [1]. Успешное решение задачи освоения Арктики связано с достижениями в области материаловедения, металлургии, инженерных наук, механики, физики, физической химии. Высокопрочные хладостойкие и криогенные стали широко используются для судов ледового класса, в добыче и транспортировке углеводородов, для изготовления ветрогенераторов, оффшорных платформ, грузовой спецтехники, вездеходов, железнодорожного и автомобильного транспорта [2].

Для сварки высокопрочных хладостойких сталей и сплавов требуется микролегирование сварного шва редкоземельными металлами (РЗМ), которые являются эффективными модификаторами микроструктуры I и II рода [3]. Металлургическая свариваемость передовых высокопрочных хладостойких и криогенных сталей осложняется образованием горячих, холодных трещин, ростом зерна, водородным охрупчиванием. Поэтому разработка технологий сварки передовых сталей связана с фундаментальными проблемами металлургии, модифицирования микроструктуры, улучшения морфологии микроструктурных фаз и неметаллических включений.

Электрохимические наноконкомпозиты с фторидами и бориды РЗМ могут улучшать свариваемость высокопрочных сталей, модифицировать микроструктуру и повышать ударную вязкость при низких температурах. Однако электрохимическая технология формирования наноконкомпозитов на основе соединений РЗМ на электродных проволоках ранее не применялась, что обуславливает актуальность работы.

Целью работы являлось исследование электрохимических наноконкомпозитов системы Ni–LaF<sub>3</sub> и Ni–LaB<sub>6</sub> и их влияния на ударную вязкость и микроструктуру сварных швов из хладостойких и криогенных сталей.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Формирование наноконкомпозитов толщиной 4–6 мкм на проволоках AISI 316L, G3Si1 (ESAB, Швеция), Union X96 (Boehler Welding, Германия), диаметром 1 и 1.2 мм проводили в электролитической ванне с коллоидным раствором электролита с частицами LaF<sub>3</sub> и LaB<sub>6</sub> (табл. 1).

Электродные проволоки протягивали через электролитическую ванну, очищали, сушили и наматывали на катушки. Композит состоял из никелевой матрицы с нанодисперсными и субмикронными частицами LaF<sub>3</sub> и LaB<sub>6</sub> размером 100–600 нм. Для дуговой сварки образцов в смеси 82% Ar и 18% CO<sub>2</sub> использовали источник ESAB Origo MIG L405 (ESAB, Швеция). Для дуговой сварки использовали трубную сталь (ЧТПЗ, Рос-

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: a.rudskoy@spbstu.ru

**Таблица 1.** Параметры электрохимического процесса

Состав электролита (растворитель – этанол), г л <sup>-1</sup>	Температура, °С	pH электролита	Плотность тока, А дм <sup>-2</sup>	Сила тока, А	Напряжение, В
Ni(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> – 500 NiCl <sub>2</sub> – 70 LaF <sub>3</sub> – 50 или LaB <sub>6</sub> – 50	60–70	0.5–1	20–50	0.9–1.5	8–12

сия) X70 API размером 300 × 150 × 21.3 мм с проволокой G3Si1 диаметром 1.2 мм, сталь S960QL размером 350 × 100 × 8 мм с проволокой Union X96 диаметром 1.0 мм, сталь AISI 316L размером 300 × 100 × 10 мм с проволокой AISI 316L диаметром 1.0 мм. Для механических испытаний по ГОСТ 6996-66 применяли машину Tinius Olsen Model 602 (Walter + Bai AG, Швейцария), маятниковый копер PH450 (Walter + Bai AG, Швейцария) в соответствии со стандартными испытаниями образцов Шарпи с V-образным надрезом. Для металлографии применяли микроскопы Reichert-Jung Me F3A (Leica Microsystems, Германия), SEM TESCAN MIRA 3 (Tescan Orsay Holding, Чехия).

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

При электрохимическом осаждении композиционных покрытий в коллоидных электролитах наиболее сложными проблемами являются обеспечение равномерной плотности объемного заряда вокруг быстро движущейся проволоки с большой кривизной поверхности, предупреждение пассивации поверхности проволоки и анода при высокой температуре и низких значениях pH электролита. Электродные сварочные проволоки должны иметь хорошую электропроводность поверхности, поэтому важно обеспечить высокую

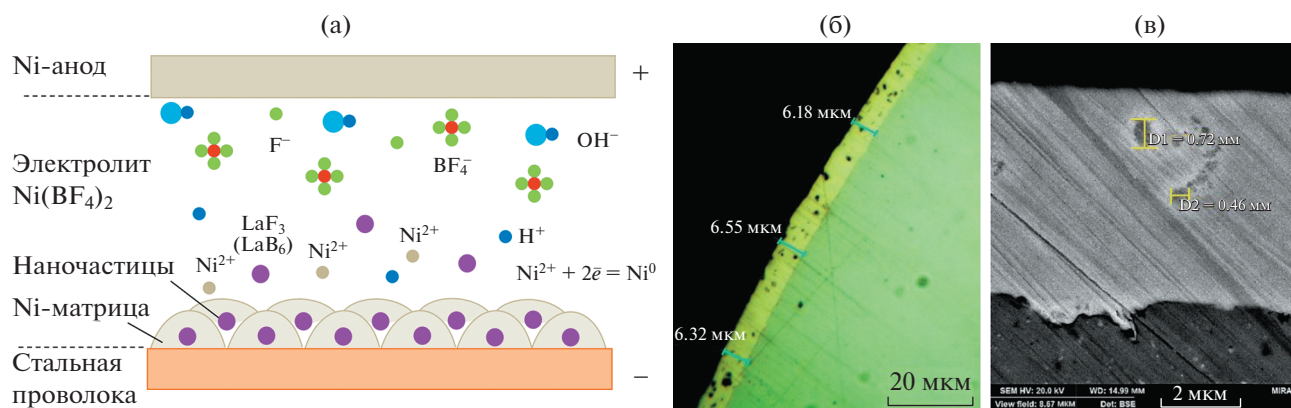
плотность, адгезию, когезию и электропроводность нанокompозита.

Механизм электрохимического формирования и микроструктура нанокompозита показаны на рис. 1.

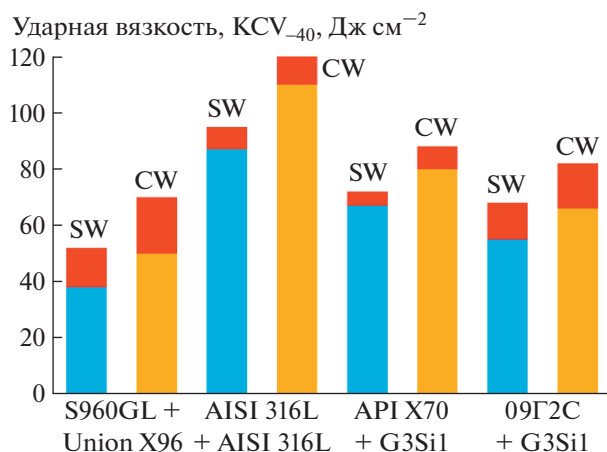
Электрохимическая технология формирования нанокompозита обеспечила высокую плотность и адгезию к проволоке. Под действием электростатических сил нерастворимые наночастицы LaF<sub>3</sub> или LaB<sub>6</sub> притягиваются и осаждаются на поверхности проволоки, имеющей отрицательный заряд. Катионы никеля Ni<sup>2+</sup> из электролита и из анода нейтрализуются на поверхности катода, образуя металлический слой над наночастицей. В противоположном направлении движутся анионы OH<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, которые нейтрализуются на поверхности никелевого анода, способствуя его эрозии и обогащению электролита катионами никеля Ni<sup>2+</sup>. Таким образом происходит быстрый процесс формирования композита из металлической матрицы и наночастиц.

Применение нанокompозитов с РЗМ при сварке высокопрочных хладостойких и криогенных сталей позволило увеличить ударную вязкость сварных швов из высокопрочных и криогенных сталей KCV<sub>-40</sub> на 21–33% (рис. 2).

Причинами улучшения ударной вязкости при низкой температуре являются измельчение и ра-



**Рис. 1.** Механизм электрохимической адсорбции (а) ионов и формирования нанокompозита в коллоидном растворе Ni(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> с частицами LaF<sub>3</sub> или LaB<sub>6</sub> в этаноле C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O. Изображения микроструктуры нанокompозита на проволоке Union X96, полученные с использованием оптического и сканирующего микроскопа: нанокompозит Ni–LaB<sub>6</sub> (б); наночастицы LaF<sub>3</sub> в Ni-матрице (в).



**Рис. 2.** Диапазоны ударной вязкости сварных швов при испытаниях образцов Шарпи с применением стандартных электродных проволок (SW – голубой фон) и электродных проволок с нанокompозитами (CW – коричневый фон). Для проволок SW: нижний предел красного поля KCV<sub>40</sub> указан для нанокompозита Ni–LaF<sub>3</sub>, верхний предел красного поля KCV<sub>40</sub> указан для нанокompозита Ni–LaB<sub>6</sub>.

финирование микроструктуры. Металлографический анализ сварных швов показал, что частицы LaF<sub>3</sub> and LaB<sub>6</sub> модифицируют микроструктуру, снижают средний размер зерна: для сварных швов с проволокой Union X96 размер зерна снижается с 8–28 мкм до 6–12 мкм, с проволокой G3Si1 – с 40–60 до 12–28 мкм, при сварке с проволокой AISI 316L – с 40–80 до 20–35 мкм, при сварке трубной стали X70 API с проволокой G3Si1 – с 25 до 11–12 мкм.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны научные и технологические основы электрохимического формирования редкоземельных нанокompозитов при адсорбции катионов Ni<sup>2+</sup> при электростатическом осаждении на поверхность электродных проволок нанодисперсных нерастворимых частиц LaF<sub>3</sub> и LaB<sub>6</sub> в

коллоидном электролите на основе Ni(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в растворе этанола C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O.

Применение редкоземельных нанокompозитов в составе электродных сварочных материалов позволило увеличить ударную вязкость сварных швов у высокопрочных сталей перлитного, бейнитного, бейнитно-мартенситного и аустенитного классов до 33% за счет измельчения микроструктуры и морфологии микроструктурных фаз.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковальчук М.В., Нарайкин О.С., Устинов В.С., Фролов А.В., Каплар Е.П., Куштан В.В. // Деловой журнал Neftegaz.ru. 2020. № 5. С. 26–30.
2. Бузник В.М., Каблов Е.Н. // Вестник Российской академии наук. 2017. Т. 87. № 9. С. 827–839. <https://doi.org/10.7868/S0869587317090122>
3. Гольдштейн Я.Е., Мизин В.Г. Инокулирование железоуглеродистых сплавов. М: Металлургия, 1993. 416 с.

## ELECTROCHEMICAL RARE-EARTH NANOCOMPOSITES IN ELECTRODE MATERIALS FOR WELDING OF COLD-RESISTANT AND CRYOGENIC STEELS

Academician of the RAS A. I. Rudskoi<sup>a,#</sup> and S. G. Parshin<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 195251 St. Petersburg, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: a.rudskoy@spbstu.ru

The scientific and technological principles of obtaining electrochemical nanocomposites from a nickel matrix, lanthanum fluoride and boride on electrode welding consumables are presented. The positive effect of the influence of rare-earth nanocomposites in welding of high-strength cold-resistant and cryogenic steels has been shown. The results of tests for impact strength and microstructural analysis of welds are presented.

**Keywords:** electrochemical coatings, rare earth compounds, welding consumables, high-strength steels, microstructure refinement