

## Металлургия и материаловедение

УДК 620.193.4

### МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАЩИТНОГО СЛОЯ ПРОДУКТОВ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ НА НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ С 1 % ХРОМА

*Е.А. Борисенкова, М.К. Ионов*

Самарский государственный технический университет  
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

E-mail: borisenkova@samitc.ru

*Представлены результаты лабораторных испытаний образцов из стали 13ХФА в СО<sub>2</sub>-содержащей модельной среде. В ходе комплексного исследования морфологии и химического состава продуктов коррозии, а также замеров основных параметров модельной среды были выявлены основные этапы формирования защитного слоя продуктов коррозии на стали с 1 % Cr. Кроме того, благодаря полученным результатам описана стадийность углекислотной коррозии на стали с 1 % хрома. Основные результаты представлены зависимостью следующих факторов от длительности испытания: 1) выделение ионов железа Fe<sup>2+</sup> в раствор, это дало представление о дискретности коррозии в лабораторных условиях; 2) насыщения продуктов коррозии хромом – это основной фактор формирования защитных свойств продуктов коррозии; 3) изменения скорости коррозии. Сопоставление данных привело к пониманию того, за счет чего происходит изменение скорости коррозии и как влияет насыщение продуктов коррозии хромсодержащими соединениями на их защитные функции.*

**Ключевые слова:** *углекислотная коррозия, продукты коррозии, скорость коррозии, низколегированные трубные стали, коррозионная стойкость.*

Известно, что хромсодержащие стали устойчивы к углекислотной коррозии. Изучение данного механизма в основном опирается на данные исследования нержавеющих сталей. Но данные промышленных испытаний [1-5] выявили, что низколегированные стали также обладают повышенной стойкостью к коррозии. Чем обусловлен этот эффект, что происходит на ранних стадиях коррозии и какую роль в этом играет хром, на сегодняшний день до конца не выяснено.

В данной работе представлены результаты исследования на стойкость к углекислотной коррозии в лабораторных условиях низколегированной хромсодержащей стали. Показано поэтапное формирование защитных слоев продуктов коррозии, изменение содержания в них хрома и взаимосвязь между насыщением модельной СО<sub>2</sub>-содержащей среды ионами железа Fe<sup>2+</sup> и скоростью коррозии.

---

*Екатерина Александровна Борисенкова, ассистент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».*

*Максим Константинович Ионов, студент.*

## **Объекты и методы исследования**

В качестве объекта исследования в данной работе представлена низколегированная сталь 13ХФА, получившая в последнее время широкое распространение в качестве трубной стали для нефтепроводов на нефтяных месторождениях в условиях повышенного содержания  $\text{CO}_2$  в среде. Как правило, заводская термическая обработка данной стали – это закалка с отпуском.

В данной публикации представлены результаты исследования скорости коррозии по ГОСТ 9.908-85 «Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости», определения защитных свойств продуктов коррозии (по уменьшению выхода железа двухвалентного  $\text{Fe}^{2+}$  в раствор, по уменьшению скорости коррозии и по насыщению продуктов коррозии хромом).

Определение химического состава продуктов коррозии проводилось методом локального микрорентгеноспектрального анализа на анализаторе EDAX. Фазовый состав продуктов коррозии определялся методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3 с программным обеспечением для автоматической записи рентгенограмм в заданном интервале углов с использованием отфильтрованного от  $\beta$ -лучей  $\text{Co-K}\alpha$ -излучения. Сопоставление результатов определения фазового и химического состава коррозионного слоя позволяет получить объективную информацию о последовательности и характере распределения фаз, входящих в состав продуктов коррозии.

Во время каждого испытания проводился почасовой замер концентрации ионов железа  $\text{Fe}^{2+}$  в модельном растворе и других характеристик модельной среды.

Методика испытаний предусматривает выдержку образцов из испытываемой стали без приложения внешних напряжений в растворе заданного состава, насыщенном углекислотой при повышенных значениях температуры и давления. После регламентированного времени выдержки контрольные образцы извлекаются и оценивается стойкость к коррозии по потере веса в соответствии с ГОСТ 9.908-85.

Модельный раствор приготавливался по методике ООО «Самарский ИТЦ» (ЛКИ №004-2011 «Оценка скорости общей коррозии в модельной  $\text{CO}_2$ -содержащей среде»). Предварительно взвешенные и обезжиренные образцы помещались в герметичную емкость для испытаний, затем ее продували азотом для удаления воздуха в течение 1 часа при расходе газа 0,1 л/мин на 1 л емкости. Температуру в течение испытания поддерживали 50 °С. Во время испытаний регистрировались температура, давление, рН раствора и насыщение раствора ионами  $\text{Fe}^{2+}$ .

По окончании испытания образцы извлекались из коррозионного раствора и промывались водой. Затем образцы высушивались фильтровальной бумагой и промывались ацетоном. Продукты коррозии удалялись с поверхности образцов в соответствии с ГОСТ 9.907-83. После снятия продуктов коррозии образцы обезжировали, высушивали и взвешивали.

## **Результаты и обсуждение**

Основные результаты испытания представлены тремя зависимостями от продолжительности испытания (рис. 1, 2, 3): выделение ионов железа  $\text{Fe}^{2+}$  в раствор, насыщение продуктов коррозии хромом и изменение скорости коррозии.

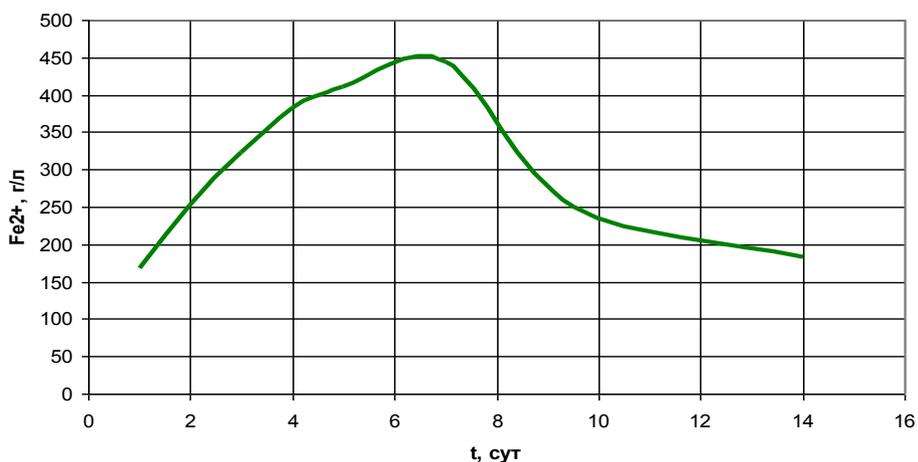


Рис. 1. Изменение содержания ионов железа  $Fe^{2+}$  в модельной  $CO_2$ -среде с увеличением времени испытания образцов из стали 13ХФА

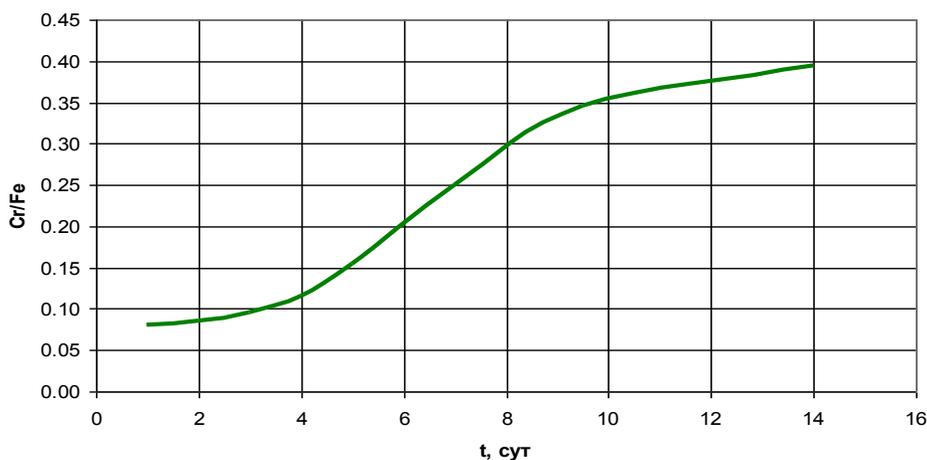


Рис. 2. Изменение относительного содержания хрома в продуктах коррозии на образцах из стали 13ХФА

На рис. 2 представлена зависимость концентрации  $Fe^{2+}$  в модельной среде от времени выдержки. Условно по графику можно выделить три этапа процесса. На первом (0–5 суток) график имеет резкий угол наклона, когда ионы железа  $Fe^{2+}$  быстро и активно выходят в раствор. Это обусловлено отсутствием защитной пленки продуктов коррозии, которая препятствовала бы контакту среды с металлом и переходу ионов железа в раствор. На первом этапе испытания в модельной среде такая пленка не успевает образоваться.

В сечении даже в первые сутки на границе раздела «металл – коррозионная среда» образуется слой в несколько микрометров (~3-4 мкм), что ранее не отмечено в литературе. Локальный энергодисперсионный химический анализ показал наличие в этом слое повышенной концентрации железа, кислорода и хрома, что

дает возможность предположить, что это начальная стадия образования слоя продуктов коррозии, состоящего из окислов железа и хрома. Слой лежит равномерно, сплошной пленкой на поверхности металла. Методом фазового рентгеноструктурного анализа не удалось выявить присутствия каких-либо фаз из-за недостаточного количества вещества на поверхности исследуемого образца. Но важно отметить, что при исследовании соскоба продуктов коррозии на рентгеновском дифракционном профиле проявилось гало – один из признаков наличия аморфной фазы. Из литературных источников известно, что такой фазой в данном случае может быть гидроксид хрома ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ) [6, 7]. Известно, что гидроксид хрома (III) – это вещество нерастворимое в воде, образующееся в виде студнеобразного осадка.

На второй стадии (5-10 суток) происходит уменьшение скорости выхода ионов железа  $\text{Fe}^{2+}$  в раствор. В этот период выделяется приблизительно одинаковое количество ионов железа  $\text{Fe}^{2+}$  каждые сутки, но наблюдается тенденция к незначительному их уменьшению.

Рентгеноструктурный фазовый анализ соскоба продуктов коррозии выявил присутствие карбонатов железа ( $\text{FeCO}_3$ -сидерит) и цементита  $\text{FeC}_3$ . Вероятно, на данной стадии происходит уплотнение приповерхностного студнеобразного хромсодержащего слоя и кристаллизация в нем карбонатов железа. В силу вязкости хромсодержащего слоя карбиды основного металла сохраняют в процессе коррозии свое расположение и не уходят в модельную  $\text{CO}_2$ -содержащую среду. При кристаллизации карбонатов железа цементит образует с ними механическую смесь, зачастую являясь при этом дополнительными центрами кристаллизации.

После образования слоя продуктов коррозии начинается третья стадия коррозионного процесса, когда происходит резкое снижение выделения ионов железа  $\text{Fe}^{2+}$  в раствор (10 суток и далее). Это объясняется образованием плотного слоя продуктов коррозии, препятствующего выходу ионов железа в раствор.

Предположительно, имеет место следующий механизм: в начальный момент коррозии ионы железа  $\text{Fe}^{2+}$  активно выходят в раствор, хром в это время окисляется, образуя нерастворимый  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и остается в приповерхностном слое в виде студнеобразного осадка. Далее при уплотнении приповерхностного слоя за счет образования карбонатов железа процентное содержание фазы с хромом растет за счет общего уменьшения железа. Происходит накопление  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  в общем приповерхностном слое. Зависимость процентного содержания хрома в продуктах коррозии (см. рис. 2) от времени испытания была построена на основе данных локального энергодисперсионного химического анализа продуктов коррозии на поверхности исследуемых образцов, испытанных при разном времени выдержки в модельной  $\text{CO}_2$ -содержащей среде. На графике представлено процентное изменение хрома в продуктах коррозии, т. к. по факту количество хрома остается таким же, каким было в металле. Изменение происходит за счет уменьшения содержания железа, т. к. хром, окисляясь, образует нерастворимую фазу и остается в приповерхностном слое, а железо свободно уходит в раствор. Судя по полученным данным, представленным на графике, в процессе коррозии процентное содержание хрома многократно увеличивается по сравнению с его содержанием в основном металле, т. е. при содержании хрома в металле 0,6 масс. % в продуктах коррозии с увеличением времени выдержки его относительное содержание становится равным ~10-12 %.

Далее рассмотрим график изменения скорости коррозии, построенный по результатам гравиметрического анализа (рис. 3).

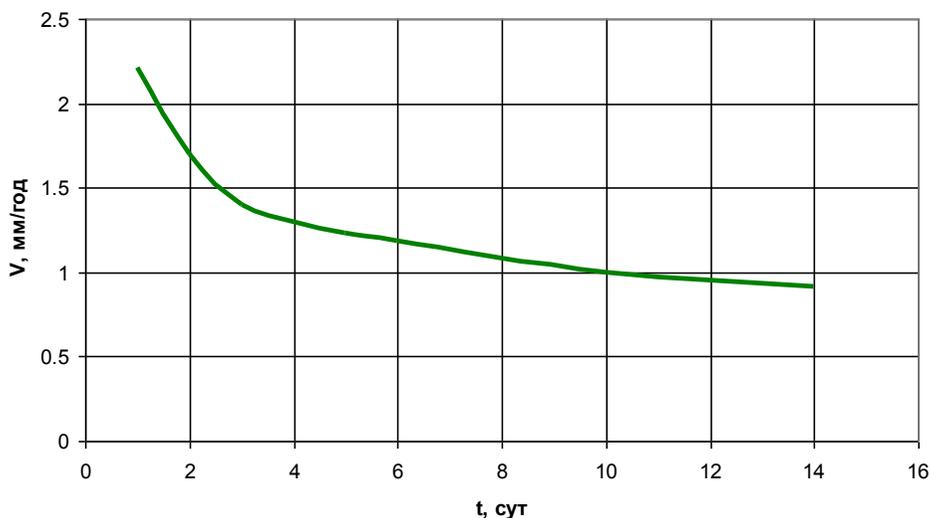


Рис. 3. График изменения скорости коррозии на образцах из стали 13ХФА в CO<sub>2</sub>-содержащей среде

Наибольшая скорость (2,4 мм/год) коррозии наблюдается в первые сутки, когда выходу ионов железа ничто не препятствует. Уже после 24 часов скорость резко снижается в связи с образованием тонкой хромсодержащей прослойки, после чего происходит медленное снижение скорости коррозии. Как было описано ранее, это происходит из-за уплотнения приповерхностного слоя, что делает выход ионов железа все более затруднительным. Затем происходит образование плотного и однородного слоя продуктов коррозии, содержащего FeCO<sub>3</sub>, FeC<sub>3</sub> и Cr(OH)<sub>3</sub> и, наконец, осаждение из раствора кристаллов чистого карбоната железа. После осаждения карбонатов железа из раствора угол наклона графика снижения скорости коррозии становится более резким, падая до 0,7-0,5 мм/год.

### Выводы

1. Процесс карбонатной коррозии в лабораторных условиях на сталях с содержанием хрома ~ 1 % можно разделить на три этапа. На первой стадии образуется тонкий студнеобразный слой, состоящий из Cr(OH)<sub>3</sub>, округлых карбидов и ионов железа. На второй стадии слой уплотняется, в нем кристаллизуются карбонаты железа, образуя плотную и однородную защитную пленку. На третьей стадии из перенасыщенного раствора выпадают осадочные карбонаты железа.

2. Скорость коррозии изменяется нелинейно: в первые сутки она достигает максимума, затем происходит ее снижение за счет образования защитных слоев продуктов коррозии.

3. Процентное содержание хрома в продуктах коррозии увеличивается со временем за счет того, что образовавшаяся фаза Cr(OH)<sub>3</sub> не растворяется и остается в приповерхностном слое, а ионы железа Fe<sup>2+</sup> продолжают выходить в раствор.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Иoffe А.В., Реvякин В.А., Борисенкова Е.А. Особенности коррозионного разрушения нефтегазопроводных труб в условиях эксплуатации Коми и Западной Сибири // Вектор науки. –

2010. – № 4 (14). – С. 50-53.
2. Иоффе А.В., Борисенкова Е.А. Коррозия НКТ под воздействием биоценоза в скважинах ТПП «Лукойл-Усинскнефтегаз»: методы выявления и пути решения проблемы // Инженерная практика. – 2011. – № 8. – С. 42-49.
  2. Иоффе А.В., Ревякин В.А., Борисенкова Е.А. Влияние легирования хромом на развитие коррозионно-механического разрушения нефтепроводных труб в месторождениях с высокой агрессивностью транспортных сред // Вектор науки. – 2010. – № 4 (14). – С. 46-49.
  3. Ikeda A. Prevention of CO<sub>2</sub> Corrosion of Line Pipe and Oil Country Tubular Goods / A. Ikeda, S. Mukai, M. Ueda // Corrosion/84. Paper 289. St. Louis.
  4. Demoz A. Effect of field operational variables on internal pitting corrosion of oil and gas pipelines / A. Demoz, S. Papavinasam, O. Omotoso // Corrosion science. – 2009. № 11. PP. 741-747.
  5. Chen C.F., Lu M.X. Sun D.B. et al. Effect of chromium on the pitting resistance of oil tube steel in a carbon dioxide corrosion system // Corrosion. – 2005. – V. 61. – No. 5.
  6. Тетюева Т.В., Иоффе А.В., Выбойщик М.А. и др. Влияние модифицирования, микролегирования и термической обработки на коррозионную стойкость и механические свойства стали 15Х5М // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2012. – № 10 (688). – С. 15-22.

*Статья поступила в редакцию 25 мая 2015 г.*

## **PATTERNS AND STAGES OF FORMING A PROTECTIVE LAYER OF CO<sub>2</sub>-CORROSION PRODUCTS OF LOW-ALLOY STEEL WITH 1% CR**

***E.A. Borisenkova, M.K. Ionov***

Samara State Technical University  
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

*The paper presents the results of laboratory tests of samples of steel with 1 % Cr in CO<sub>2</sub> containing a model solution. In a comprehensive study of the morphology and chemical composition of corrosion products, as well as measurements of the basic parameters of the model medium revealed the main stages of the formation of the protective layer of corrosion products on steel with 1% Cr. Moreover, thanks to the result, described staging carbon dioxide corrosion on steel with 1% Cr. The main results are presented in three dependencies: 1) isolating the iron ions Fe<sup>2+</sup> in the solution to give an idea of the discreteness of corrosion in the laboratory; 2) saturation of corrosion products with chromium – is the main factor in the formation of protective properties of corrosion products; 3) the change of the corrosion rate. Comparison of the data has led to understand the dependencies, whereby a change in the corrosion rate and saturation of the effect of corrosion products chromium compound on their protective function.*

**Key words:** *carbon dioxide corrosion, corrosion, corrosion rate, low-alloysteelpipe.*

---

*Ekanerina A. Borisenkova, Assistant.  
Maksim K. Ionov, Student.*

УДК 621.791.05 + 669

## **ФОРМИРОВАНИЕ СВАРНЫХ ШВОВ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ СВАРКЕ КОРРОЗИОННО-СТОЙКОЙ ЖАРОПРОЧНОЙ СТАЛИ 06X15H6MBФБ-Ш ТОЛЩИНОЙ 9 ММ**

*С.Л. Исаев*

Самарский государственный технический университет  
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

*Исследовано влияние режимов электронно-лучевой сварки коррозионно-стойкой жаропрочной стали 06X15H6MBФБ-Ш толщиной 9 мм на формирование сварных швов и склонность к образованию таких дефектов, как поры и шлаковые включения. Сварка выполнялась с технологической подкладкой толщиной 5 мм на различных значениях тока луча и тока фокусирующей линзы. Для оценки качества сварки каждый из образцов подвергался рентгенографическому контролю, разрезке и металлографическому исследованию с определением параметров сварных швов, микротвердости и наличия дефектов. Полученные значения параметров сварки для стыкового соединения обеспечивают требуемое качество и размеры сварного шва.*

**Ключевые слова:** электронно-лучевая сварка, коррозионно-стойкая жаропрочная сталь, скорость сварки, микротвердость, оптимальный режим сварки.

При изготовлении таких ответственных высоконагруженных узлов в машиностроении, как проставка газоперекачивающих двигателей, головка камеры сгорания и другие, широко применяются жаропрочные стали.

При этом часто используется электронно-лучевая сварка (ЭЛС), которая позволяет сваривать материалы в однородных и разнородных сочетаниях со значительной разностью толщин. Минимальная толщина свариваемых заготовок составляет 0,02 мм, максимальная – до 100 мм. Высокая концентрация энергии в электронном пучке, локальность нагрева металла, минимальные деформации обрабатываемого изделия, вакуумная защита зоны нагрева и низкие эксплуатационные расходы обеспечивают высокую конкурентоспособность электронно-лучевых технологий. По сравнению с другими видами сварки при ЭЛС уменьшаются размеры околошовной зоны и зоны термического влияния [1].

Известно, что в процессе выполнения ЭЛС жаропрочных сталей жидкий металл движется по стенке ванны неравномерно, образуя выступы и впадины. Изменение угла встречи луча с передней стенкой приводит к повышению концентрации мощности луча на этой поверхности, интенсификации ее плавления и испарения, к увеличению реактивной отдачи паров и усиленному сносу жидкого металла выступа в хвостовую часть ванны. Это приводит к образованию таких характерных дефектов, как поры [2].

В настоящей работе исследовано влияние режимов ЭЛС коррозионно-стойкой жаропрочной стали 06X15H6MBФБ-Ш толщиной 9 мм без предварительного подогрева на склонность к образованию пор и шлаковых включений.

---

*Сергей Леонидович Исаев, аспирант кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».*

## Материалы и методы исследования

Отработку режима сварки производили на образце – имитаторе натурального узла. Имитатор был выполнен в виде кольца с толщиной сварных кромок 9 мм и толщиной технологического подкладного кольца 5. Образец-имитатор был разбит на 17 равных участков (рис. 1).

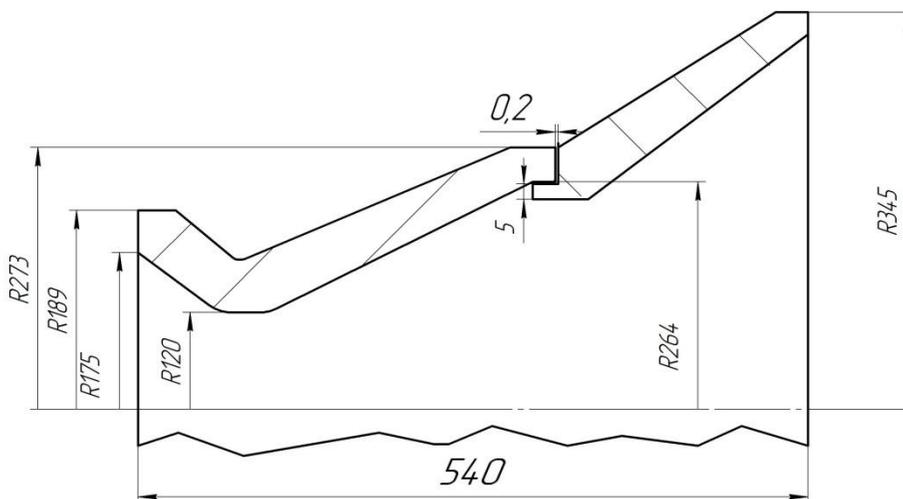


Рис. 1. Эскиз сварного соединения

Материал свариваемого образца-имитатора – сталь 06X15H6MBФБ-Ш, поставляется по ТУ 14-1-2903-80. Химический состав стали должен соответствовать ГОСТ 5632-72 (табл. 1).

Таблица 1

### Химический состав стали, % масс.

| Хром    | Никель | Молибден | Марганец | Кремний | Углерод |
|---------|--------|----------|----------|---------|---------|
|         |        |          | Не более |         |         |
| 13,5–15 | 5,5–6  | 0,35–0,6 | ≤0,4     | ≤0,4    | ≤0,06   |

Механические свойства листов в состоянии поставки должны соответствовать нормам (табл. 2).

Таблица 2

### Механические свойства листов

| Марка стали | Временное сопротивление $\sigma_B$ , Н/мм <sup>2</sup> | Предел текучести $\sigma_{0,2}$ , Н/мм <sup>2</sup> | Относительное удлинение $\delta_5$ , % |
|-------------|--|---|--|
|             | Не менее   |   |  |
| 06X15H6MBФБ | 960÷980  | 720÷740   | 16,0÷17,5                              |

Электронно-лучевая сварка выполнялась на установке ЭЛУ-9Б, укомплектованной универсальным сварочным манипулятором, электронно-лучевой аппаратурой ЭЛТА-60.15 мощностью 15 кВт, в которую входят электронная пушка с катодом косвенного подогрева и инверторный высоковольтный источник питания [3]. Контроль фокусировки электронного пучка производили на поверхности образца по наибольшей яркости пучка при токе луча 1мА ( $I_0$ ). Рабочее расстояние от пушки до образца составило 200 мм.

Установка предназначена для сварки электронным лучом в вакууме кольце-

вых швов щелевой конструкции на изделиях, расположенных в вертикальной и горизонтальной плоскостях, а также сварки изделий с продольными швами. Она позволяет производить сварку цилиндрических изделий под углом наклона планшайбы относительно горизонтальной оси вверх на 90°. Установка позволяет сваривать углеродистые стали толщиной до 45 мм, титан и его сплавы до 55 мм, алюминий и его сплавы толщиной до 60 мм при скоростях сварки 0,5-40 мм/с.

Образец-кольцо для устранения остаточной намагниченности подвергали дополнительному размагничиванию, и оно поступало на сварку с уровнем намагниченности не более 300 мкТл. Контроль производили микротеслометром МФ-24ФМ.

Рентгенографический контроль сварного шва производили на установке «Экстравольт 225/Р3000» с рентгеновской трубкой ТНХ225. Рентгеновский аппарат предназначен для промышленной дефектоскопии и представляет собой стационарный аппарат, предназначенный для проведения анализа промышленных изделий методом рентгеновской дефектоскопии в промышленных и научных лабораториях, а также в цеховых условиях.

Поперечный шлиф для металлографического исследования получали путем распиливания слесарным инструментом сварного шва образца-имитатора. Далее в несколько этапов производилась подготовка поперечных шлифов для исследования:

- полирование на полировальном круге с использованием пасты ГОИ;
- полирование на бумаге с использованием алмазной пасты.

Для травления шлифов использовали реактив с составом, приведенным в табл. 3. Применяемый реактив позволяет выявить литую зону сварного шва, структуру основного материала и границы зерен аустенита. Травили путем погружения шлифа в реактив в течение 2-3 сек и затем промывали проточной водой, после чего сушили. Травление производили при температуре 20 °С.

Таблица 3

Состав реактива для травления шлифов

| Компонент             | Количество |
|-----------------------|------------|
| HCl, мл               | 200        |
| H <sub>2</sub> O, мл  | 200        |
| CuSO <sub>4</sub> , г | 40         |

Для металлографического анализа микроструктуры образцов использовался оптический микроскоп МИМ-8М с фотонасадкой при различных увеличениях, а также электронный микроскоп JEOL-6390А. Исследования производили с 600-кратным увеличением.

Микротвердость измерялась на микротвердомере ПМТ-3, нагрузка на индентор составляла 50 г. Измерения микротвердости проводились в поперечном сечении начиная от верхнего края образца до нижнего края, со средним шагом между «уколами» 0,2 мм. На каждом участке проводили 3-4 измерения с шагом 150-200 мкм от левого края шва до правого края [4].

Рентгенофазовый анализ проводился на рентгеновском аппарате ДРОН-2.0 при ускоряющем напряжении  $U_a = 20$  кВ, силе тока  $I_a = 20$  мА, скорости сварки счетчика 2<sup>0</sup>/мин.

### Результаты исследований

При исследовании замерялись геометрические параметры шва, полученного при различных значениях тока луча и тока фокусирующей линзы. Результаты измерения геометрических параметров относительно каждого режима сварки приведены в табл. 4.

Таблица 4

#### Результаты измерения геометрических параметров

| № образца | Скорость сварки, мм/с | Ток луча $I_l$ , мА | Ток фокусирующей линзы $I_f$ , мА | Ускоряющее напряжение, кВ | Ширина верхней области сварного шва, мм | Глубина сварного шва, мм |
|-----------|-----------------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------------|---|--------------------------|
| 1         | 3                     | 35                  | 728                               | 60                        | 7,5                                     | 7,7                      |
| 2         |                       | 35                  | 732                               |                           | 6,0                                     | 7,7                      |
| 3         |                       | 35                  | 736                               |                           | 6,1                                     | 7,2                      |
| 4         |                       | 40                  | 728                               |                           | 5,6                                     | 8,3                      |
| 5         |                       | 40                  | 732                               |                           | 5,7                                     | 8,0                      |
| 6         |                       | 40                  | 736                               |                           | 6,3                                     | 8,4                      |
| 7         |                       | 40                  | 744                               |                           | 7,0                                     | 8,4                      |
| 8         |                       | 40                  | 740                               |                           | 6,9                                     | 8,5                      |
| 9         |                       | 45                  | 740                               |                           | 6,2                                     | 8,6                      |
| 10        |                       | 45                  | 736                               |                           | 6,0                                     | 8,8                      |
| 11        |                       | 45                  | 732                               |                           | 6,1                                     | 9,0                      |
| 12        |                       | 45                  | 728                               |                           | 5,7                                     | 9,0                      |
| 13        |                       | 48                  | 728                               |                           | 6,0                                     | Более 9,0                |
| 14        |                       | 48                  | 732                               |                           | 6,1                                     | Более 9,0                |
| 15        |                       | 48                  | 736                               |                           | 6,2                                     | Более 9,0                |
| 16        |                       | 52                  | 728                               |                           | 6,0                                     | Более 9,0                |
| 17        |                       | 52                  | 732                               |                           | 6,3                                     | Более 9,0                |

Из таблицы видно, что с ростом тока фокусирующей линзы ширина сварного шва увеличивается, а глубина уменьшается. Глубина сварного шва возрастает с увеличением тока луча, который определяет мощность электронного пучка [5].

На образцах № 16 и 17 получили прожог, что обусловлено завышенным током луча. В дальнейшей работе их не рассматривали.

Исследование физико-механической однородности сварного соединения на образце № 15 в целом оценивали методом измерения микротвердости основных его составляющих: основного металла, сварного шва и околошовной зоны (ОШЗ). Результаты замера представлены в табл. 5.

Таблица 5

#### Результаты замера: микротвердость, кгс/мм<sup>2</sup>

| № образца | Сварной шов | Околошовная зона | Основной материал |
|-----------|-------------|------------------|-------------------|
| 15        | 326         | 361              | 302               |

Из таблицы следует, что характер распределения значений микротвердости по зонам сварного соединения из стали 06X15H6MBФБ-Ш качественно одинаков. Микротвердость основного металла имеет минимальные значения, максимальная микротвердость обнаружена в ОШЗ, что обусловлено образованием

структур закалочного характера.

Для изучения распределения элементов в сплаве после сварки был проведен микроанализ образца. На сварном шве и околошовной зоне были выделены 9 областей. Распределение элементов считывалось слева направо. Результаты представлены в табл. 6.

Таблица 6

Распределение элементов

| Участок           |     | C    | Si   | Cr    | Fe    | Ni   | Total ~ |
|-------------------|-----|------|------|-------|-------|------|---------|
| Основной материал | 011 | 3,41 | 0,21 | 18,12 | 72,55 | 4,59 | 100,00  |
|                   | 012 | 3,82 | 0,26 | 17,83 | 72,01 | 4,96 | 100,00  |
| Околошовная зона  | 013 | 3,92 | 0,27 | 17,60 | 72,75 | 4,53 | 100,00  |
|                   | 014 | 3,03 | 0,26 | 17,52 | 74,14 | 4,15 | 100,00  |
| Сварной шов       | 015 | 2,23 | 0,18 | 17,50 | 75,02 | 4,10 | 100,00  |
|                   | 016 | 1,98 | 0,30 | 18,03 | 75,11 | 4,63 | 100,00  |
|                   | 014 | 2,41 | 0,31 | 16,96 | 75,07 | 4,65 | 100,00  |
|                   | 018 | 2,40 | 0,26 | 17,37 | 75,15 | 3,94 | 100,00  |
|                   | 019 | 2,21 | 0,34 | 17,36 | 74,82 | 3,93 | 100,00  |

Исходя из проведенного микроанализа можно наблюдать, что все элементы в сварном шве относительно основного металла распределены равномерно, что указывает на высокое качество сварного соединения.

Все образцы были проверены на наличие в них дефектов. Дефекты выявлялись двумя способами: визуально на оптическом микроскопе МИМ-8М при увеличении в 600 крат и рентгеновскими снимками.

Отсутствие ярко выраженной, характерной зоны термического влияния (ЗТВ) на исследуемом образце свидетельствует о достаточно высокой структурной и физико-механической однородности сварных соединений из исследуемых сталей.

На электронном микроскопе была исследована микроструктура сварного шва на участке № 15 (рис. 2).

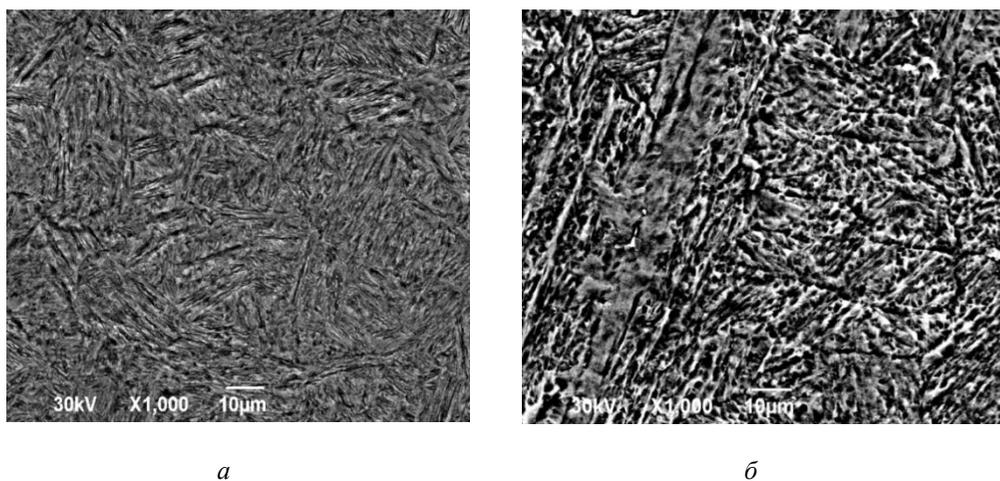


Рис. 2. Микроструктура образца после сварки основного металла (а) и сварного шва (б)

На рис. 2, а видим структуру мартенситного класса, а на рис. 2, б заметны крупные зерна в околошовной зоне, характерные для высоколегированных сталей.

После ЭЛС структура представлена двумя фазами: аустенит (гранцентрированная кубическая решетка) и  $\alpha$ -Fe (объемно-центрированная кубическая решетка). Сталь 06X15H6BMФБ относится к аустенитно-мартенситному классу [6].

В табл. 7 представлены дефекты на каждом из образцов.

Таблица 7

### Дефекты образцов

| № образца | Скорость сварки, мм/с | Ток луча $I_l$ , мА | Ток фокусирующей линзы $I_f$ , мА | Ускоряющее напряжение, кВ | Выявленные дефекты             |
|-----------|-----------------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 1         | 3                     | 35                  | 728                               | 60                        | Непровар 7 %, зашлакованность  |
| 2         |                       | 35                  | 732                               |                           | Зашлакованность                |
| 3         |                       | 35                  | 736                               |                           | Непровар 15 %, зашлакованность |
| 4         |                       | 40                  | 728                               |                           | Зашлакованность                |
| 5         |                       | 40                  | 732                               |                           | Зашлакованность                |
| 6         |                       | 40                  | 736                               |                           | Зашлакованность                |
| 7         |                       | 40                  | 744                               |                           | Непровар 8 %                   |
| 8         |                       | 40                  | 740                               |                           | Зашлакованность, поры          |
| 9         |                       | 45                  | 740                               |                           | Отсутствуют                    |
| 10        |                       | 45                  | 736                               |                           | Отсутствуют                    |
| 11        |                       | 45                  | 732                               |                           | Отсутствуют                    |
| 12        |                       | 45                  | 728                               |                           | Отсутствуют                    |
| 13        |                       | 48                  | 728                               |                           | Отсутствуют                    |
| 14        |                       | 48                  | 732                               |                           | Отсутствуют                    |
| 15        |                       | 48                  | 736                               |                           | Отсутствуют                    |
| 16        |                       | 52                  | 728                               |                           | Прожог                         |
| 17        |                       | 52                  | 732                               |                           | Прожог                         |

В результате исследования образцов были выявлены такие дефекты, как непровар, неоднородности в виде шлака, несплавления и поры. Все эти дефекты присутствуют в нижней области шва.

### Заключение

По результатам проведенных исследований влияния режимов ЭЛС на формирование шва и образование дефектов в нем можно сделать следующие выводы:

- с ростом тока фокусировки увеличивается ширина ванны сварного шва, а глубина уменьшается;
- глубина сварного шва увеличивается с увеличением тока луча, который определяет мощность в электронном пучке;
- рентгенофазовый анализ показал, что фазы по всей области однородны и относятся к аустенитно-мартенситному классу;
- рентгенографический контроль и исследование сварных швов на микроскопе позволили выявить такие дефекты, как непровар, несплавление, неоднородность и трещины. Дефекты имеют все образцы с током луча  $I_l = 35, 40$  и  $52$  мА;
- результаты измерения микротвердости показали, что в отличие от основно-

го металла в сварном шве твердость изменилась от 302 до 360 кгс/мм<sup>2</sup>;

– результаты проведенного микроанализа показали, что химические элементы сплава 06X15H6BMФБ в сварном шве и в основном металле распределены одинаково, что говорит о высоком качестве ЭЛС;

– оптимальными режимами электронно-лучевой сварки являются  $I_l = 48$  мА и  $I_f = 728$  мА.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Драгунов В.К., Гончаров А.Л. Современное развитие электронно-лучевой сварки // Ритм. – 2009. – № 8. – С. 28-30.
2. Нестеренков В.М. Применение сканирующего сварочного электронного луча для устранения корневых дефектов на сталях большой толщины // Автоматическая сварка. – 2003. – № 9. – С. 7-12.
2. Драгунов В.К., Гладышев О.М., Беневольский Е.С. Инверторный источник питания сварочной электронной пушки // Сварочное производство. – 2009. – № 7. – С. 42-46.
3. Глазов В.М., Вигдорович В.Н. Микротвердость металлов и полупроводников. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1969. – 248 с.
4. Мурыгин А.В. Контроль распределения плотности тока электронного пучка в процессе электронно-лучевой сварки // Сварочное производство. – 2006. – № 7. – С. 8-14.
5. Жадан В.Т., Полухин Л.И., Нестеров А.Ф и др. Материаловедение и технология материалов: Учебник для вузов. – М.: Металлургия, 1994. – 624 с.

*Статья поступила в редакцию 25 мая 2015 г.*

## **WELD FORMATION AT ELECTRON BEAM WELDING OF CORROSION-RESISTANT HEAT-RESISTANT STEEL 06CR15NI6MO1W1V1NB1 OF 9 MM THICK**

**S.L. Isaev**

Samara State Technical University  
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

*The influence of the modes of electron beam welding corrosion-resistant heat-resistant steel 06Cr15Ni6Mo1W1V1Nb1 9 mm thick on the formation of the welds and the tendency to form defects such as pores and slag inclusions was investigated. Welding was performed with technological lining thickness of 5 mm at different values of the beam current and the focusing lens current. To assess the quality of welding each of the samples was subjected to X-ray inspection, cutting and metallographic investigation with the definition of the parameters of welds, microhardness and the presence of defects. The obtained values of the welding parameters for a butt joint provide the required quality and size of the weld.*

**Key words:** *electron-beam welding, corrosion-resistant heat-resistant steel, welding speed, microhardness, the optimal welding conditions.*

УДК 544.032.7

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТИПА ПРЕКУРСОРА НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НАНОРАЗМЕРНОГО $\text{CeO}_2$ , СИНТЕЗИРОВАННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

*А.А. Кравцов, А.В. Блинов, М.А. Ясная, Н.С. Семенова*

Северо-Кавказский федеральный университет  
Россия, 355035, Ставропольский край, г. Ставрополь, ул. Кулакова, 2

*Синтез наноразмерного  $\text{CeO}_2$  осуществлен золь-гель методом. С помощью рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии произведены исследования структурного и фазового состава полученных образцов. Исследования показали, что в процессе синтеза были получены наночастицы диоксида церия, имеющие кубическую гранецентрированную кристаллическую структуру. Степень кристалличности образцов увеличивалась с повышением температуры их прокаливания. ИК-спектроскопия показала наличие химически и физически связанной воды в образцах, просушенных при температуре ниже 250 °С. При температурах просушки выше 250 °С происходит десорбция связанной воды и разложение гидроксидов церия. Исследована зависимость размера частиц от используемого прекурсора.*

**Ключевые слова:** наночастицы  $\text{CeO}_2$ , золь-гель метод, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, размер частиц.

На сегодняшний день наноразмерный оксид церия привлекает внимание многих исследователей в связи с широкой перспективой его применения в качестве эффективного катализатора, для изготовления топливных элементов, оптических приборов, кислородных сенсоров, в качестве полирующего материала и др. [1-7]. Оксид церия является широкозонным полупроводниковым материалом с шириной запрещенной зоны ~3,6 эВ. Как и у других наноразмерных оксидных материалов, структурные и оптические свойства  $\text{CeO}_2$  находятся в сильной зависимости от размера его частиц. Размер частиц в свою очередь зависит от условий синтеза и используемых для синтеза прекурсоров. В связи с этим актуальной задачей является исследование зависимости электрооптических и структурных свойств наноразмерного оксида церия от используемого для синтеза прекурсора.

В рамках данной работы наноразмерный диоксид церия был синтезирован золь-гель методом. В качестве прекурсоров использовали сульфат церия (IV) и нитрат церия (III). Для осаждения  $\text{CeO}_2$  из нитрата церия использовали аммиак, для осаждения из сульфата церия был использован карбамид. Методика синтеза состояла из следующих стадий: приготовление растворов исходных реagens, синтез  $\text{CeO}_2$ , отмывка центрифугированием, сушка и прокаливание  $\text{CeO}_2$  при температурах 125, 250, 500, 800 °С.

Структуру и фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа. Дифрактограммы образцов, синтезированных из нитрата церия и

---

*Александр Александрович Кравцов, аспирант.*

*Андрей Владимирович Блинов, аспирант.*

*Мария Анатольевна Ясная, доцент кафедры «Технология наноматериалов».*

*Наталья Сергеевна Семенова, магистр.*

сульфата церия, приведены на рис. 1 и 2 соответственно. На дифрактограммах образцов  $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  присутствуют пики, характерные для диоксида церия с кубической гранцентрированной кристаллической решеткой [8].

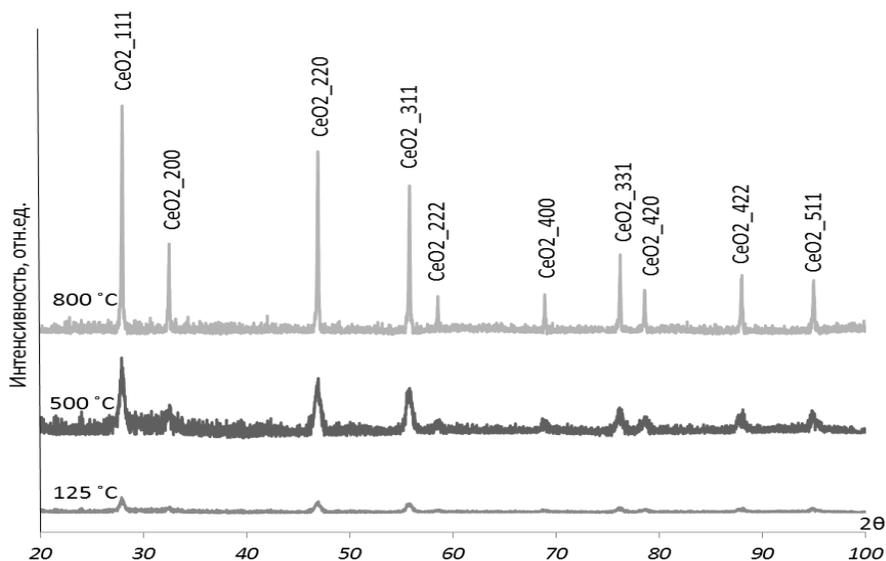


Рис. 1. Дифрактограммы образцов наноразмерного оксида церия, полученных из нитрата церия и высушенных при  $T = 125 \div 800 \text{ }^\circ\text{C}$

На приведенных дифрактограммах видно, что степень кристалличности образцов увеличивается с повышением температуры прокаливания. Образец, высушенный при 125 °C, имеет малоинтенсивные и широкие характеристические пики, что свидетельствует об аморфности его структуры.

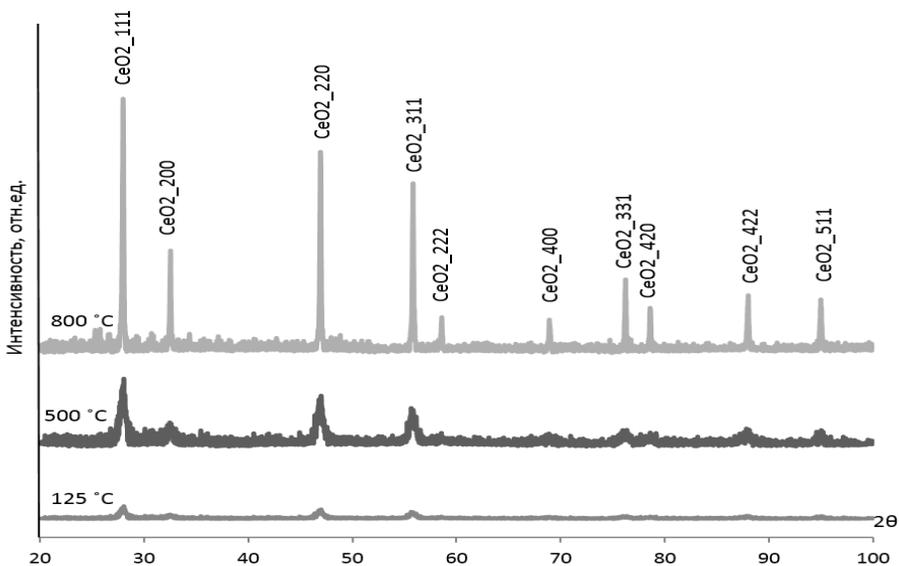


Рис. 2. Дифрактограммы образцов наноразмерного оксида церия, полученных из сульфата церия и высушенных при  $T = 125 \div 800 \text{ }^\circ\text{C}$

С увеличением температуры прокаливания количество характеристических пиков и их интенсивность увеличиваются, а ширина пиков уменьшается, что свя-

зано с увеличением средних размеров кристаллитов при прокаливании за счет агрегации частиц.

Дифрактограммы образцов  $\text{CeO}_2$ , полученных из сульфата церия, имеют аналогичный вид.

Для более точного определения состава образцов использовали метод инфракрасной спектроскопии [9].

На рис. 3 и 4 представлены ИК-спектры образцов  $\text{CeO}_2$ , полученных из нитрата и сульфата церия соответственно. В ИК-спектрах можно выделить две области: область валентных колебаний (а) и область деформационных колебаний (б).

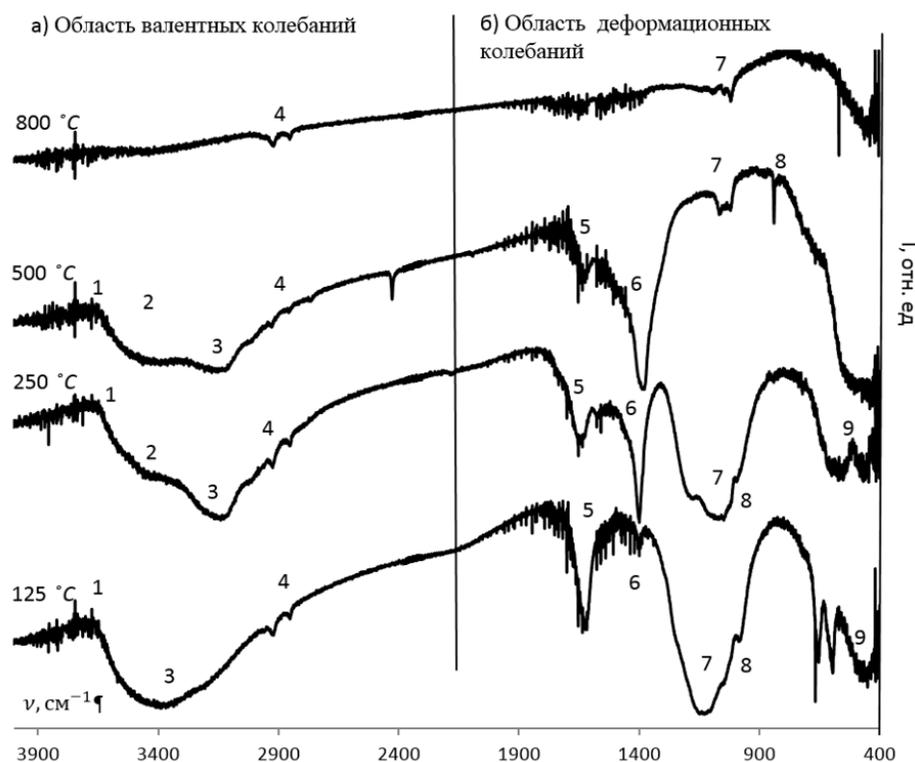


Рис. 3. ИК-спектр образцов, полученных из  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  и высушенных при  $T = 125 \div 800 \text{ }^\circ\text{C}$

На спектрах были выделены следующие полосы, соответствующие характеристическим колебаниям:

1. Валентные колебания не связанные водородной связью -ОН.
2. Димерно-связанная водородными связями вода; антисимметричные и симметричные колебания Н-О-Н в кристаллизационной воде.
3. Олигомерные ассоциаты воды.
4. Валентные колебания  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ .
5. Деформационные колебания Н-О-Н в кристаллизационной воде.
6. Деформационные колебания Н-О-связанной воды.
7. Деформационные колебания гидроксидов -ОН.
8. Деформационные колебания  $\text{Ce}-\text{OH}$ .
9. Колебания  $\text{H}_2\text{O}$  в аквакомплексах.

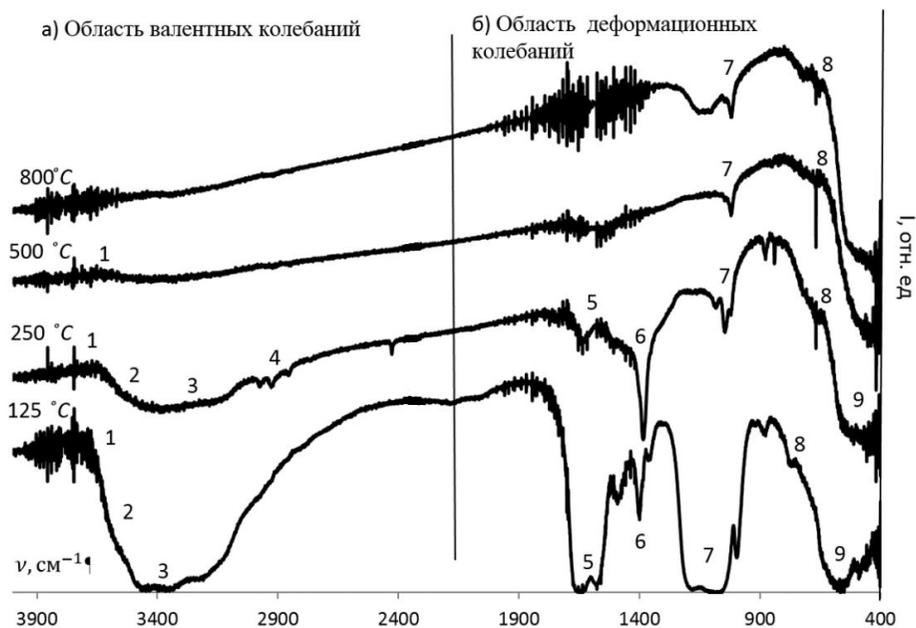


Рис. 4. ИК-спектров образцов  $\text{CeO}_2$ , полученных из  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  и высушенных при  $T = 125 \div 800 \text{ }^\circ\text{C}$

По результатам анализа ИК-спектров, приведенных на рис. 3, можно сделать вывод, что в образцах, полученных из нитрата церия, присутствует химически и физически связанная вода. В спектрах также присутствует полоса, характерная для валентных колебаний связи  $\text{C}=\text{O}$ , что может быть связано, во-первых, с адсорбцией диоксида углерода во время сушки и прокаливания, во-вторых, с разложением карбамида во время прокаливания. С увеличением температуры прокаливания концентрация адсорбированной воды и гидроксидов в оксиде церия уменьшается. Как видно из рис. 4, в образцах, синтезированных из сульфата церия и просушенных при температурах 125 и 250  $^\circ\text{C}$ , присутствуют адсорбированная вода и гидроксиды церия. При температурах прокаливания выше 250  $^\circ\text{C}$  адсорбированная вода и гидроксиды церия отсутствуют. Таким образом, дегидратация образцов  $\text{CeO}_2$ , полученных из  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ , протекает легче, чем образцов, полученных из нитрата церия.

Для определения среднего гидродинамического радиуса наночастиц оксида церия в золях до высушивания все образцы исследовались методом фотонной корреляционной спектроскопии [10]. На рис. 5 представлены гистограммы распределения гидродинамических радиусов частиц, полученных из сульфата (а) и нитрата церия (б).

Средний гидродинамический радиус частиц, полученных из нитрата церия, составил 101 нм, а из сульфата церия – 40 нм.

По результатам исследований можно сделать вывод, что частицы  $\text{CeO}_2$ , синтезированные из сульфата церия, обладают большей способностью к дегидратации и меньшим размером. Это можно объяснить более мягкими условиями синтеза наночастиц  $\text{CeO}_2$  из сульфата церия за счет использования в качестве осадителя карбамида.

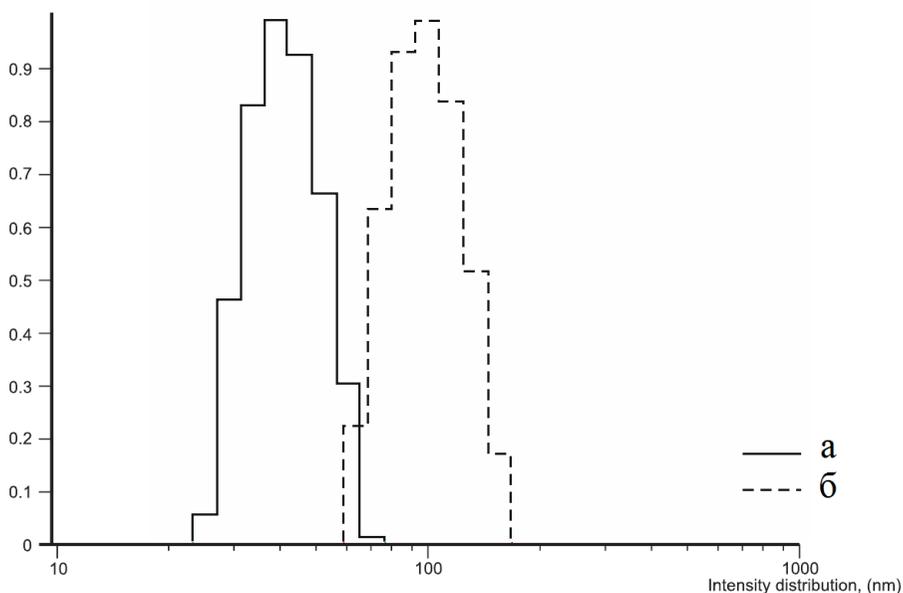


Рис. 5. Гистограммы распределения гидродинамических радиусов частиц, полученных из сульфата (а) и нитрата церия (б)

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Bera P., Gayen A., Hegde M.S., Lalla N.P., Spadaro L., Frusteri F., et al. // *J Phys Chem B.* – 2003; 107:6122–30.
2. Jacobs G., Williams L., Graham U., Sparks D., Davis B.H. // *J Phys Chem B.* – 2003; 107:10398–404.
3. Li R.X., Yabe S., Yamashita M., Momose S., Yoshida S., Yin S., et al. // *Solid State Ionics.* – 2002; 151:235–41.
4. Sohlberg K., Pantelides S.T., Pennycook S.F. // *J Am Chem Soc.* – 2001; 123:6609–11.
5. Jasinski P., Suzuki T., Anderson H.U. // *Sens Act B.* – 2003; 95:73–7.
6. Goubin F., Rocquefelte X., Whangbo M.H., Montardi Y., Brec R., Jolic S. // *Chem Mat.* – 2004; 16:662–9.
7. Shchukin D.G., Caruso R.A. // *Chem Mat.* – 2004; 16:2287–92.
8. Васильев Е.К. Качественный рентгенофазовый анализ. – Новосибирск: Наука, 1986. – 195 с.
9. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: МИР, 1991. – 536 с.
10. Динамическое рассеяние света: основные идеи метода динамического рассеяния света [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.photocor.ru/theory/dynamic-light-scattering/> (дата обращения: 02.12.2014).

Статья поступила в редакцию 28 января 2015 г.

# STUDYING OF INFLUENCE OF PRECURSORS ON STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF NANOSIZED CeO<sub>2</sub> SYNTHESIZED BY SOL-GEL METHOD

*A.A. Kravtsov, A.V. Blinov, M.A. Jasnaja, N.S. Semenova*

North-Caucasus Federal University  
Russia, 355035, Stavropol region, Stavropol, Kulakova st., 2

*The synthesis of nanosized CeO<sub>2</sub> was performed by sol-gel method. Studying of structure and phase composition of the obtained samples was carried out with X-ray diffraction and IR-spectroscopy. Studies have shown that obtained ceria nanoparticles having face-centered cubic crystal structure. The crystallinity of the samples increased with increasing temperature of calcination. IR spectroscopy showed the presence of chemically and physically bounded water in samples dried at a temperature below 250 ° C. Desorption of the bounded water and the decomposition of cerium hydroxide take place during drying at temperatures above 250 ° C. The dependence of the particle size of the precursor used was investigated.*

**Key words:** *CeO<sub>2</sub> nanoparticles, sol-gel method, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, particle size.*

---

*Alexander A. Kravtsov, Postgraduate Student.*

*Andrey V. Blinov, Postgraduate Student.*

*Maria A. Jasnaja, Associate Professor.*

*Natalya S. Semenova, Graduate Student.*