



Научная статья
2.6.17. Материаловедение (технические науки)
УДК621.793.79

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.02.030

 EDN: OCJLCW

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ДУГОВОЙ НАПЛАВКИ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОЙ ПОРОШКОВОЙ ПРОВОЛОКОЙ

Роман Евгеньевич Крюков¹, Алексей Романович Михно²,
Сергей Валерьевич Коновалов³, Ирина Алексеевна Панченко⁴,
Илья Алексеевич Махнев⁵

1, 2, 3, 4, 5 ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк, Россия

¹ rek_nzrmk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3394-7941>

² mikno-mm131@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7305-6692>

³ konovalov@sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>

⁴ i.r.i.ss@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1631-9644>

⁵ ilya.makhnev.02@bk.ru

Аннотация. В настоящее время одной из основных проблем, возникающих при электродуговой наплавке широко распространенными порошковыми проволоками, являются сложности обеспечения стабильной структуры, присутствие пор и дефектов структуры, что, соответственно, приводит к постепенному ухудшению ресурса наплавляемых изделий. В представленных результатах исследования проблему предлагается решить получением порошковой проволоки, наполненной высокоэнтропийным сплавом, и ее дальнейшим наплавлением на подложку. В результате выполнения проекта проведен аналитический расчет элементного состава высокоэнтропийных проволок состава Co-Cr-Fe-Mn-Ni, затем получена композиция высокоэнтропийных проволок из них и проведено наплавление на стальную основу. Для изготовления высокоэнтропийных проволок использовались порошкообразные материалы, такие как хром ПХ-1С по ТУ 14-1-1474-75, марганец МР-0 по ГОСТ 6008-82, никель ПНК 1Л5 по ГОСТ 9722-97, кобальт ПК-1у по ГОСТ 9721-79. Состав шихты брался из расчета 25 % всех используемых элементов. Основой порошковой проволоки являлась оболочка из стали 08ГС размером 14×0.6 мм. Диаметр изготавливаемой проволоки составлял 4.2 мм. Наплавка исследуемого состава осуществлялась в 5 слоев под флюсом марки АН-348А с использованием сварочного трактора АСАВ-1250. В ходе реализации проекта выполнен анализ химического состава наплавленного слоя, всесторонний анализ состава неметаллических включений наплавленного слоя, а также проанализировано изменение параметров микротвердости наплавленного покрытия. Выполнение исследования позволит достичь приоритетные результаты в области получения наплавочных материалов из высокоэнтропийных сплавов, обладающих свойствами, приближенными или превосходящими свойства изделий, получаемых традиционными технологиями.

Ключевые слова: порошковая проволока, электродуговая наплавка, микротвёрдость, высокоэнтропийные материалы, микроструктура.

Благодарности: Авторы выражают признательность коллегам за помощь, благодарность за финансовую поддержку исследования Российский научный фонд. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00350, <https://rscf.ru/project/23-29-00350/>.

Для цитирования: Исследование сплава, полученного методом дуговой наплавки высокоэнтропийной порошковой проволокой / Р. Е. Крюков [и др.] // Ползуновский вестник. 2024. № 2, С. 228–222. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.02.030. EDN: <https://elibrary.ru/OCJLCW>.

Original article

INVESTIGATION OF AN ALLOY PRODUCED BY THE METHOD OF ARC SURFACE WELDING WITH HIGH ENTROPY FLUID WIRE

Roman E. Kryukov ¹, Alexey R. Mikhno ², Sergey V. Konovalov ³,
Irina A. Panchenko ⁴, Ilya A. Makhnev ⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Siberian State Industrial University", Novokuznetsk, Russia

¹ rek_nzrmk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3394-7941>

² mikno-mm131@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7305-6692>

³ konovalov@sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>

⁴ i.r.i.ss@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1631-9644>

⁵ ilya.makhnev.02@bk.ru

Abstract. At present, one of the main problems is the detection of impurities in the melt with widely used powder fibers, the complexity is a reliably stable structure, the presence of pores and defect structures, which, accordingly, leads to a gradual deterioration in the content of the deposited products. In the presented studies, the problem of detecting powder dust, the occurrence of a high-entropy alloy, and its excess by deposition on the substrate was revealed. As a result of the project implementation, an analytical calculation of the elemental composition of high-entropy wires of Co-Cr-Fe-Mn-Ni composition was carried out, then a composition of high-entropy wires was obtained from them and deposition on a steel base was carried out. For the manufacture of high-entropy wires, powdered materials were used such as: chromium PKh-1S according to TU 14-1-1474-75, manganese MP-0 according to GOST 6008-82, nickel PNK 1L5 according to GOST 9722-97, cobalt PK-1u according to GOST 9721 -79. The charge composition was taken at the rate of 25% of all used elements. The basis of the flux-cored wire was a sheath made of 08PS steel with a size of 14 × 0.6 mm. The diameter of the produced wire is 4.2 mm. Surfacing of the investigated composition was carried out in 5 layers under the AN-348A flux using an ASAW-1250 welding tractor. In the course of the project implementation, the analysis of the chemical composition of the deposited layer, a comprehensive analysis of the composition of non-metallic inclusions of the deposited layer, and the change in the microhardness parameters of the deposited coating were analyzed. The implementation of the study will allow obtaining priority results in the field of obtaining surfacing materials from high-entropy alloys with properties that are close or superior to those of products obtained by traditional technologies.

Keywords: flux-cored wire, arc welding, microhardness, high-entropy materials, microstructure.

Acknowledgements: The authors are grateful to their colleagues for their help, and to the Russian Science Foundation for financial support of the study. The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-29-00350, <https://rscf.ru/project/23-29-00350/>.

For citation: Kryukov, R.E., Mikhno, A.R., Konovalov, S.V., Panchenko, I.A. & Makhnev, I.A. (2024). Investigation of an alloy produced by the method of arc surface welding with high entropy fluid wire. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 228-222. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.02.030. EDN: <https://OCJLCW>.

ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнтروпийные сплавы (ВЭС) определяются как сплавы, состоящие из пяти или более основных элементов с элементарным содержанием, как правило, в пределах от 5 до 35 ат. %. В последнее время было разработано несколько систем сплавов с простой кристаллической структурой и замечательными свойствами [1]. ВЭС получают признание за то, что они состоят из множества различных микроструктур: однофазные ГЦК, ОЦК или ГПУ [2] и даже больше сложные многофазные микроструктуры [3]. Следовательно, эти сплавы вызвали значительный исследовательский интерес благодаря своим многообещающим свойствам, наблюдаемым в широком диапазоне температур и химической среды. Например,

пятикомпонентный эквимольный сплав CrMnFeCoNi обладает исключительной вязкостью разрушения более 200 МПа*м^{1/2} при криогенных температурах, что делает сплав идеальным материалом для низкотемпературных применений.

Стандартные способы изготовления ВЭС включают порошковую металлургию [4], обычное литье [5], и аддитивное производство (АП) [6].

Одними из последних широко распространенных методов стали те, которые основаны на термоядерном синтезе, и могут быть классифицированы как электронно-лучевые [7] и лазерные [8] плавления в порошковом слое, а также аддитивное производство с проволочной дугой (WAAM) [9]. Преимущества электронно-лучевого и лазерного способа сплавления включают меньший размер зерна изготовленных деталей,

что объясняется меньшими размерами источника тепла и с более быстрой скоростью охлаждения. Недостатком порошковой плавки в случае ВЭС является проблема получения порошков с высокоэнтропийным составом, т.е. отдельный порошок уже должен иметь состав ВЭС для достижения однородного фазового состава в конечном продукте.

Один из наиболее перспективных методов является WAAM метод [10], рентабельный процесс, в котором плавление материала индуцируется электрической дугой. Имеющаяся в продаже сварочная проволока может использоваться в качестве исходного сырья для WAAM, обходя высокую стоимость и потенциальные проблемы безопасности, связанные с металлическими порошками. Стоит также отметить, что порошковая проволока выгоднее, чем сплошная [11], в связи с трудностями производства последней. Главными недостатками этих способов является ограничение производства присадочного материала определенного химического состава. Таким образом, в настоящей работе предлагается новый подход для объемного изготовления ВЭС с использованием дуговой наплавки, где в качестве исходного сырья используется специально разработанная металлическая порошковая проволока.

МЕТОДЫ

Изготовление проволоки проводилось на лабораторной установке НПЦ «Сварочные процессы и технологии» по технологии с пропуском через фильеры. Диаметр изготавливаемой проволоки 4,2 мм, оболочка выполнена из ленты 08пс 14*0.6 мм.

Изготовление порошковой проволоки осуществляли с использованием порошкообразных материалов: хрома ПХ-1С по ТУ 14-1-1474-75, марганца МР-0 по ГОСТ 6008-82, никеля ПНК 1Л5 по ГОСТ 9722-97, кобальта ПК-1у по ГОСТ 9721-79. Состав шихта брался из расчета 25 % всех используемых элементов. Наплавка разработанной проволоки проводилась под высококремнистым марганцевым флюсом АН-348а по ГОСТ 9087-81, который обеспечивает хорошее формирование, малую склонность к образованию пор и удовлетворительную отделимость шлаковой корки от наплавленного металла. В качестве подложки была использована пластина из стали 09Г2С размером 20*70*500 мм.

Наплавка исследуемых образцов осуществлялась с использованием режима наплавки, рекомендованного по ГОСТ 26101-84, сила тока 450А, напряжение 28В, скорость наплавки 15 см/мин с использованием сварочного трактора АСАВ-1250.

Химический состав исследуемых образцов определяли рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре XRF-1800 и атомно-эмиссионным методом на спектрометре ДФС-71. Определение химического состава наплавленного металла проводили химическими методами: на содержание углерода – по ГОСТ 12344-2003, серы – по ГОСТ 12345-2001 и фосфора – по ГОСТ 12347-77.

Изучение твердости полученного образца проводилось с использованием микротвердомера HVS-1000 по Микро-Виккерсу ГОСТ 9450-76 путём вдавливания алмазной пирамидки. Испытательная нагрузка – 1 кг, длительность нагрузки 10 с., шаг измерения 2 мм. Схема проведения исследования микротвёрдости представлена на рисунке 1.

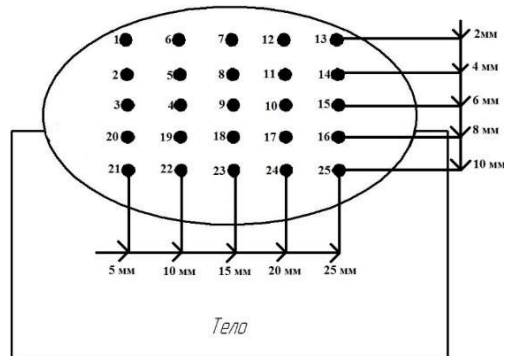


Рисунок 1 – Схема измерения микротвердости
Figure 1 - Microhardness measurement scheme

С использованием сканирующего электронного микроскопа КУКУ EM6900 (Лаборатория электронной микроскопии и обработки изображений «СибГИУ») были проведены исследования состава неметаллических включений наплавленных образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ

При проведении процесса наплавки первых слоев (рисунок 2.) были выявлены поверхностные дефекты (поры), которые при проведении последующей наплавки и корректировке режима наплавки были устранены.

Результаты химического анализа (таблица 1) указывают на то, что полученный с использованием разработанной порошковой проволокой наплавленный металл состоит в основном из 70 % Fe и 30 % легирующих элементов (Mn, Cr, Ni, Co).

Результаты измерения микротвёрдости наплавленного образца (таблица 2) указывают на то, что твердость наплавленного слоя немного выше, чем у основного металла (стали 09Г2С), что, в свою очередь, будет способствовать увеличению износостойкости и использованию данного материала в компонентах, подверженных повышенной степени износа.

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2 2024

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ДУГОВОЙ НАПЛАВКИ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОЙ ПОРОШКОВОЙ ПРОВОЛОКОЙ

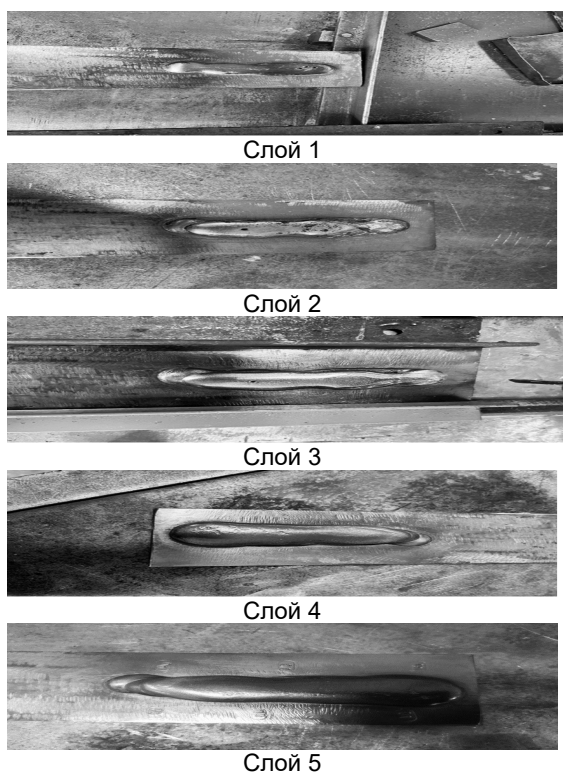


Рисунок 2 – Внешний вид наплавленных образцов

Figure 2 - Appearance of deposited samples

Таблица 1 – Рентгенофлуоресцентный анализ исследуемого образца

Table 1 - X-ray fluorescence analysis of the test sample

Массовая доля элементов, %											
C	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	V	Co	Al	S	P	
0,09	0,38	5,13	6,43	8,01	0,006	0,003	8,42	0,051	<0,002	0,055	

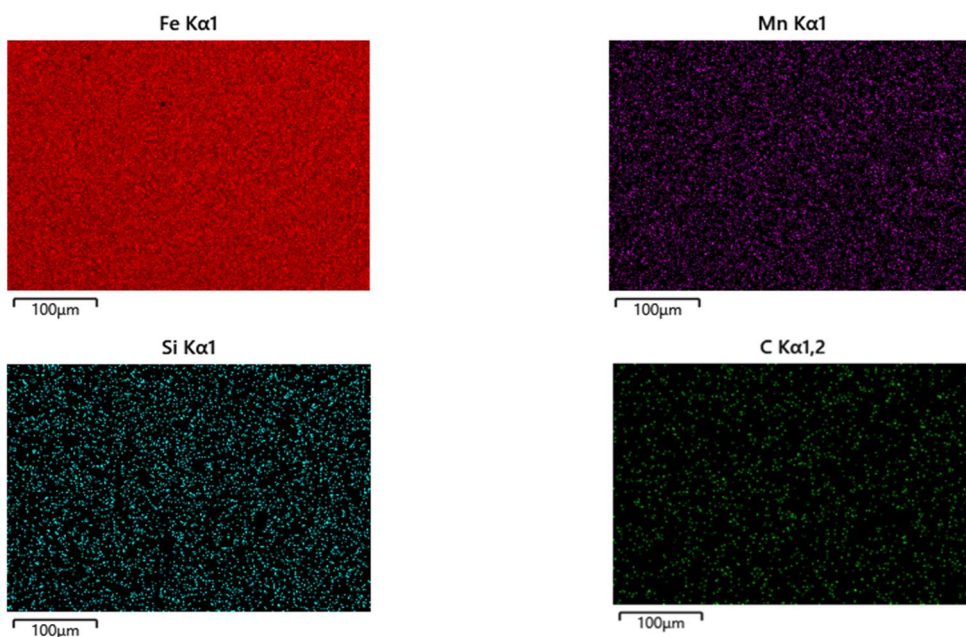


Рисунок 4 – Карты распределения неметаллических включений в подложке из стали 09Г2С

Figure 4 - Distribution maps of non-metallic inclusions of the 09G2S steel substrate

Таблица 2 – Результаты измерения микротвердости наплавленного слоя

Table 2 - The results of measuring the microhardness of the deposited layer

Основной металл, HV	Среднее значение микротвердости, HV	Min значение, HV	Max значение, HV
145,4	167,6	149,3	337,5

Перед проведением оценки состава неметаллических включений наплавленных слоев были проведены исследования основного металла (подложки) из стали 09Г2С (рисунок 3, 4, таблица 3). Результаты исследований указывают на небольшую загрязненность стали неметаллическими включениями.

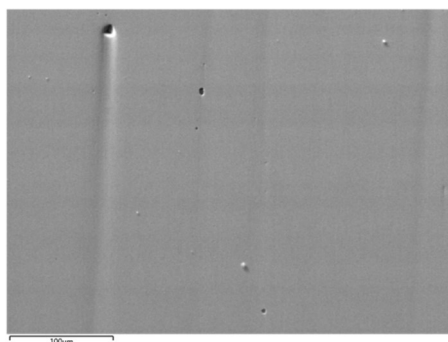


Рисунок 3 – Электронно-микроскопическое изображение поверхности подложки из стали 09Г2С

Figure 3 - Electron microscopic image of the surface of the substrate from steel 09G2S

Таблица 3 – Результаты анализа элементного состава участка поверхности подложки, электронно-микроскопическое изображение которого приведено на рисунке 3

Table 3 - The results of the analysis of the elemental composition of a section of the substrate surface, an electron microscopic image of which is shown in figure 3

Элемент	Вес %	Сигма вес %	Атом %
C	4,08	0,29	16,46
Si	0,28	0,03	0,48
Mn	0,49	0,03	0,43
Fe	95,15	0,29	82,63
Всего	100		100

При проведении анализа состава неметаллических включений (таблица 4) выявлено, что в составе неметаллического включения в большей степени присутствуют следующие элементы: O, Al, Fe.

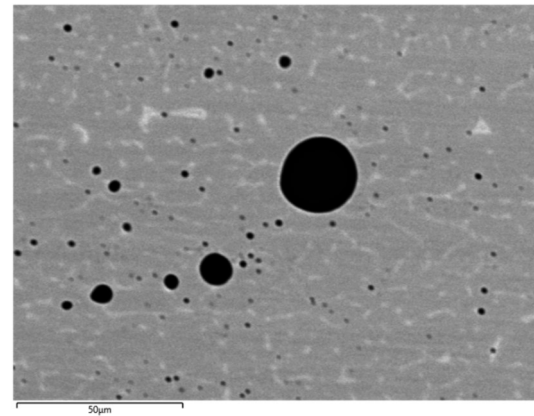


Рисунок 5 – Электронно-микроскопическое изображение поверхности наплавленного слоя
Figure 5 - Electron microscopic image of the surface of the deposited layer

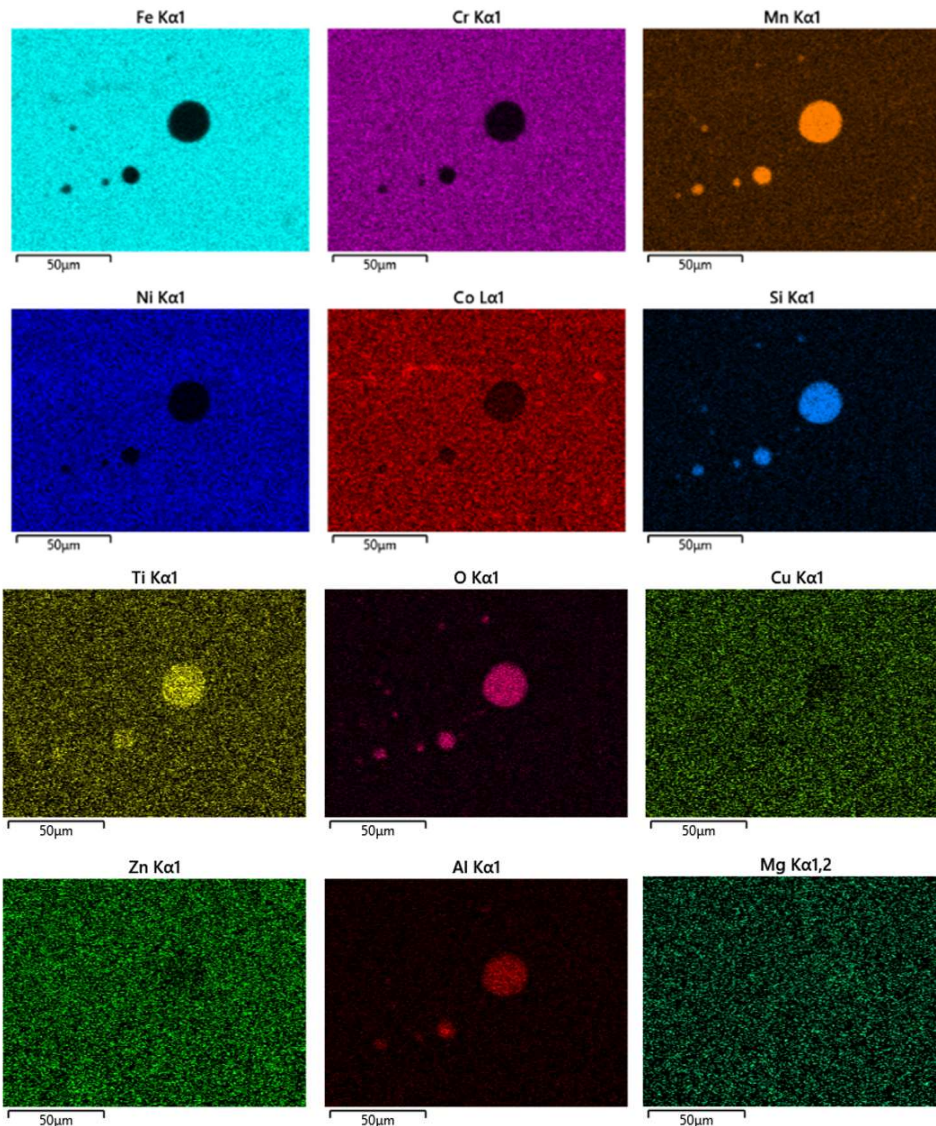


Рисунок 6 – Карты распределения атомов металлов наплавленного слоя
Figure 6 - Distribution maps of metal atoms of the deposited layer

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ДУГОВОЙ НАПЛАВКИ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОЙ ПОРОШКОВОЙ ПРОВОЛОКОЙ

Таблица 4 – Результаты анализа элементного состава неметаллического включения в подложке из стали 09Г2С, карта распределения которого приведена на рисунке 4

Table 4 - The results of the analysis of the elemental composition of a non-metallic inclusion in a substrate made of 09G2S steel, the distribution map of which is shown in figure 4

Элемент	Вес, %	Сигма вес, %	Атом. вес, %
C	4,50	0,52	9,91
O	23,79	0,26	39,38
Mg	4,87	0,08	5,31
Al	23,46	0,34	23,03
Si	0,36	0,03	0,34
S	2,53	0,04	2,09
Ca	4,14	0,05	2,73
Mn	1,71	0,04	0,82
Fe	34,41	0,27	16,32
Всего	100.00		100.00

Таблица 5 – Результаты анализа элементного состава участка наплавленного слоя, электронно-микроскопическое изображение, которого приведено на рисунке 5

Table 5 - Results of the analysis of the elemental composition of the deposited layer section, electron microscopic image, which is shown in figure 5

Элемент	Вес, %	Сигма вес, %	Атом. вес, %
C	4,65	0,17	18,02
O	1,7	0,05	4,95
Al	0,27	0,02	0,46
Si	0,87	0,02	1,45
Ti	0,06	0,01	0,06
Cr	7,05	0,02	6,32
Mn	6,44	0,02	5,46
Co	0,33	0,02	0,26
Ni	7,11	0,03	5,64
Co	6,49	0,04	3,15
Fe	65,04	0,13	54,24
Всего	100.00		100.00

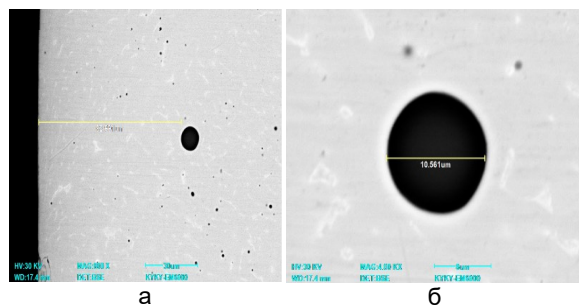


Рисунок 7 – Электронно-микроскопическое изображение неметаллического включения на глубине 80 мкм при увеличении: а – х800, б – х3000

Figure 7 - Electron microscopic image of a non-metallic inclusion at a depth of 80 μm with magnification: a - x800, b - x3000

После проведения оценки загрязненности подложки из стали 09Г2С неметаллическими включениями были проведены исследования загрязненности наплавленного слоя (рисунок 5, 6; таблица 5).

При этом стоит отметить, что в наплавленном слое были выявлены достаточно крупные неметаллические включения размером 10,56 мкм (рисунок 7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате проделанной работы показано, что получение высокоэнтропийного наплавленного покрытия методом наплавки порошковой проволоки не способствует получению эквимольного состава в связи с тем, что порошковая проволока изначально состоит из 70–80 % стальной оболочки.

2. Полученное экспериментальным путем покрытие имеет довольно низкую твердость по отношению к эквимольным высокоэнтропийным сплавам

3. Присутствующие в наплавленном покрытии неметаллические включения в основном состоят из соединений: Mn, Si, Ti, Al, и O.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. K. Wu, N. Ding, T. Yin, M. Zeng, Z. Liang. Effects of single and double pulses on microstructure and mechanical properties of weld joints during high-power double-wire GMAW, J. Manuf. Process. 35 (2018) 728–734. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2018.08.025>.

2. A. Takeuchi, K. Amiya, T. Wada, K. Yubuta, W. Zhang. High Entropy Alloys with a Hexagonal Close-Packed Structure Designed by Equi-Atomic Alloy Strategy and Binary Phase Diagrams, JOM. 66 (2014) 1984–1992. <https://doi.org/10.1007/s11837-014-1085-x>.

3. Структура и свойства системы «покрытие ВЭС Кантора (Mn-Fe-Cr-Co-Ni) / подложка (сплав 5083)» / С.В. Коновалов, М.О. Ефимов, И.А. Панченко, Ю.А. Шлярова // Известия Алтайского государственного университета. 2023. № 1(129). С. 37–43. DOI : 10.14258/izvasu(2023)1-05.

4. W. Ji, W. Wang, H. Wang, J. Zhang, Y. Wang, F. Zhang, Z. Fu. Short communication, Intermetallics. 56 (2015). 24–27. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.08.008>.

5. Обзор исследований сплавов, разработанных на основе энтропийного подхода / З.Б. Батаева, А.А. Руктуев, И.В. Иванов [и др.] // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2021. Т. 23, № 2. С. 116–146. DOI : 10.17212/1994-6309-2021-23.2-116-146.

6. Влияние электронно-пучковой обработки на дефектную субструктуру высокоэнтропийного сплава системы Co - Cr - Fe - Mn - Ni / К.А. Осинцев, В.Е. Громов, С.В. Воробьев [и др.] // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2022. Т. 65, № 4. С. 254–260. DOI : 10.17073/0368-0797-2022-4-254-260.

7. Влияние облучения импульсным электронным пучком на структуру поверхности неэквивалентного высокоэнтропийного сплава системы Al–Co–Cr–Fe–Ni / К.А. Осинцев, В.Е. Громов, С.В. Коновалов [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2021. № 8. С. 76–81. DOI 10.31857/S1028096021080112.

8. Влияние фазовых превращений в процессе электронно-лучевой 3D-печати и последующей термической обработки на закономерности пластической деформации и разрушение образцов высокоазотистой Cr-Mn-стали / Е.Г. Астафурова, К.А. Реунова, С.В. Астафуров [и др.] // Известия вузов. Физика. 2021. Т. 64, № 7(764). С. 10–17. DOI : 10.17223/00213411/64/7/10.

9. Яковлев А.В. Перспективы и технология развития WAAM / А.В. Яковлев, Г.С. Лебедев, О.Р. Лузанов // Актуальные проблемы авиации и космонавтики : Сборник материалов VIII международной научно-практической конференции, посвященной Дню космонавтики. В 3-х томах, Красноярск, 11–15 апреля 2022 года / Под общей редакцией Ю.Ю. Логинова. Том 1. Красноярск : Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева", 2022. С. 560–563.

10. A Review of Challenges for Wire and Arc Additive Manufacturing (WAAM) / L. Huang, X. Chen, S. Konovalov [et al.] // Transactions of the Indian Institute of Metals. 2023. No. 6/н. Р. 1–2. DOI : 10.1007/s12666-022-02823-y.

11. Zhdovveev A., Klapatyuk A., Baudin T., MacDonald E., Mohan D., Oliveira J., Gajvoronskiy A., Poznyakov V., and others. Non-equimolar Cantor high entropy alloy fabrication using metal powder cored wire arc additive manufacturing, Additive Manufacturing Letters (2023), doi: <https://doi.org/10.1016/j.addlet.2023.100124>.

Информация об авторах

Р. Е. Крюков – доктор технических наук, доцент кафедры «Металлургии чер-

ных металлов» Сибирского государственного индустриального университета.

А. Р. Михно – аспирант, директор НПЦ «Сварочные процессы и технологии» Сибирского государственного индустриального университета.

С. В. Коновалов – доктор технических наук, профессор, проректор по научной и инновационной деятельности Сибирского государственного индустриального университета.

И. А. Панченко – кандидат технических наук, доцент, заведующий научной лабораторией «Лаборатория электронной микроскопии и обработки изображений» Сибирского государственного индустриального университета.

И. А. Махнев – обучающийся гр. МПМ-20 Сибирского государственного индустриального университета.

Information about the authors

R.E. Kryukov - Doctor of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Metallurgy of Ferrous Metals, Siberian State Industrial University.

A.R. Mikhno - post-graduate student, director of SPC "Welding processes and technologies" of the Siberian State Industrial University.

S.V. Konovalov - Doctor of Technical Sciences, Professor, Vice-Rector for Research and Innovation Activities of the Siberian State Industrial University.

I.A. Panchenko - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Head of the Scientific Laboratory "Laboratory of Electron Microscopy and Image Processing" of the Siberian State Industrial University.

I.A. Makhnev - student gr. MPM-20 Siberian State Industrial University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 30 октября 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 06 мая 2024.

The article was received by the editorial board on 30 Oct 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 06 May 2024.