



ВЛИЯНИЕ НАНОПОПОРОШКОВЫХ ИНОКУЛЯТОРОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЛИТОГО МЕТАЛЛА ВЫСОКОПРОЧНЫХ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

Г.М. Григоренко, В.А. Костин, В.В. Головки, В.В. Жуков, Т.А. Зубер

Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины.

03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Представлены результаты исследований литой структуры высокопрочной низколегированной стали 14ХГНДЦ, в металлический расплав которой вводили нанопорошковые частицы инокуляторов различных соединений — оксидов, карбидов и нитридов (TiC , TiN , SiC , VC , NbC , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2). Для исследований использовали физическую модель, в которой металл предварительно расплавлялся плазмой электрической дуги, горящей в защитных газах $\text{Ar} + \text{CO}_2$. Исследования показали эффективность применения инокуляторов оксидов титана TiO_2 и циркония ZrO_2 , что дало возможность обеспечить высокие значения временного сопротивления (708 и 621 МПа) и ударной вязкости KCV_{-20} (60 и 72,9 Дж/см²) металла слитка в результате формирования бейнитных или игольчатых структур. Благодаря установке имитации термических циклов Gleeble 3800 стало возможным уточнение методики определения температур фазовых превращений с использованием метода цветовой маски и установление взаимосвязи между температурными интервалами бейнитного и мартенситного превращения, количеством структурных составляющих и типом применяемого инокулятора. Библиогр. 15, табл. 4, ил. 7.

Ключевые слова: электродуговая сварка; слиток металла шва; нанопорошковые инокуляторы; диаграмма распада аустенита; микроструктура

Измельчение структуры большинства сталей и сплавов благоприятно сказывается на всем комплексе их механических свойств.

Изменение морфологии и измельчение структурных составляющих сплавов на макро- и микроуровне принято называть модифицированием. Существует большое количество материалов и способов реализации этого процесса в современном технологическом цикле производства сталей и сплавов. Одним из них является введение в жидкий расплав тугоплавких, экзогенных включений (инокулирование).

Обычно рассматривают два основных механизма воздействия частиц на расплав. Согласно первому, частицы служат самостоятельными центрами кристаллизации, осуществляя «прямое» гетерогенное зародышеобразование, либо образуют таковые в результате взаимодействия с расплавом. По второму механизму частицы блокируют рост кристаллитов или элементов структуры, возникающих в процессе охлаждения.

В результате модифицирования измельчаются зерна на макроуровне или структурные составляющие на микроуровне. В ряде случаев возможно прямое сочетание обоих процессов, которое при-

водит к трансформации фаз с иглообразной или пластинчатой структурой на более равноосную глобулярную, что повышает прочность, пластичность, вязкость материала, предотвращает возникновение концентраций внутренних напряжений и развитие трещин.

В последние годы для повышения качества литого металла большой интерес вызывает применение специально подготовленных нанопорошковых инокуляторов (НПИ) — нанопорошков с размерами частиц ≤ 100 нм из тугоплавких соединений (оксидов, нитридов, карбидов, боридов и др.) [1–3]. Введенные в расплав они равномерно распределяются по объему жидкого металла и служат эффективными центрами кристаллизации металлической ванны.

Широкие перспективы использования НПИ в металлургии позволяют по-новому взглянуть на возможности управления процессом кристаллизации сварочной ванны при дуговых процессах сварки.

Несмотря на внешнее сходство процессов кристаллизации отливки и металла сварного шва сварочная ванна имеет ряд отличительных особенностей, т.е. в отдельных участках жидкой ванны температура значительно превышает температу-



ру металла в сталеплавильной печи; происходит интенсивный массоперенос; отмечено заметное температурное и концентрационное переохлаждение; происходит изменение состава ванны за счет частичного расплавления свариваемого металла; осуществляется взаимный переход части элементов из флюса в сварочную ванну и обратно.

Все это приводит к необходимости защиты частиц НПИ от возможности их растворения, удаления во флюс, коагуляции, слипания, формирования неоднородного распределения по высоте слитка.

В то же время сварочная ванна может быть хорошей миниатюрной физической моделью, в которой нивелируются недостатки, характерные для массивных слитков (ликвация, поры). Полученные результаты могут быть достоверно перенесены на «большую» металлургию.

Частично многие проблемы решаются путем защиты поверхности частиц и формирования однородной дисперсной системы. Активированный слой наносили на поверхность частиц B_4C , SiC , $TiCN$, TaN , который заметно улучшал их смачиваемость расплавом и предохранял от растворения, коагуляции и окисления [4]. Нанесенный слой вызывал рост кристаллической фазы уже при незначительной степени переохлаждения.

Плакирование хромом инокулирующих порошковых материалов TiN , Y_2O_3 позволило существенно улучшить структуру и свойства литого металла сварных швов титановых сплавов ВТ5, ВТ6, ВТ20, полученных способом сварки плавлением CO_2 -лазером [5].

Довольно оригинальный способ введения НПИ в сварочную ванну путем предварительного нанесения их клеевой суспензии на кромки свариваемых пластин описан в работе [6]. Это обеспечивает необходимую прочность сцепления частиц порошка с поверхностью металла в процессе электродуговой сварки в защитных газах (аргон, гелий или их смеси).

Украинские ученые (И.К. Походня, Л.А. Позняк, А.И. Троцан и др.) разработали способ и технологию раскисления и микролегирования стали путем введения в жидкий металл при внепечной обработке порошковых проволок с высокоактивными добавками, что создало предпосылки для успешного использования новых нанопорошковых материалов [7].

Использование для внепечной обработки сталей порошковых проволок или лент, содержащих нанопорошковые частицы (Y_2O_3 , TiN , TiC_xN_y и их смеси) и введение их в промежуточный ковш машины непрерывного литья заготовок позволили

значительно улучшить структуру и механические свойства литого металла [8]. На основе этих данных авторы статьи смогли предложить свой оригинальный способ управления литой структурой кристаллизующегося металла, заключающийся в введении частиц НПИ в жидкий расплав сварочной ванны.

Цель представленной работы состояла в изучении влияния НПИ на формирование структуры и механические свойства литого металла сварных швов высокопрочных низколегированных сталей при электродуговой сварке как на физической модели и оценить их вклад в кинетику распада аустенита.

Методика проведения эксперимента. При формировании сварного шва возможности влияния на его структуру и механические свойства значительно ограничены по сравнению с металлургическими и технологическими приемами, используемыми при производстве стали. Основными факторами, позволяющими увеличить уровень прочности и вязкости литого металла сварных швов, является изменение состава твердого раствора и формирование включений определенного размера, состава и морфологии.

С целью изучения влияния НПИ на формирование структуры и механические свойства металла сварных швов выполнили стыковые сварные соединения листов стали 14ХГНДЦ толщиной 20 мм (в соответствии с требованиями ISO 14171) на постоянном токе обратной полярности 240...250 А при напряжении на дуге 31...32 В. Скорость сварки обеспечивали в пределах 10...12 м/ч, погонная энергия сварки составляла 26...28 Дж/см. Дуговую сварку выполняли в защитных газах $Ar + CO_2$ с использованием порошковой проволоки диаметром 1,6 мм.

На рис. 1 приведена схема заполнения разделки кромок стыковых соединений, в соответствии

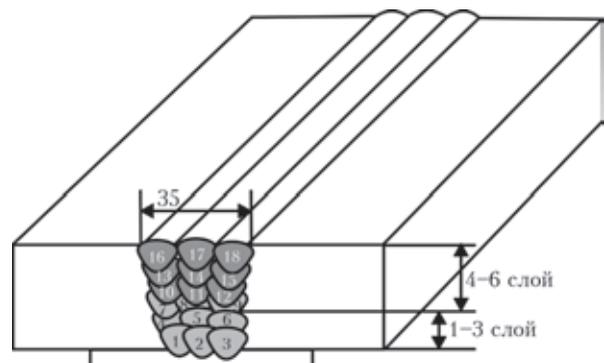


Рис. 1. Схема наложения валиков при заполнении стыкового соединения (1–3 слой — без НПИ, 4–6 — слой с НПИ)

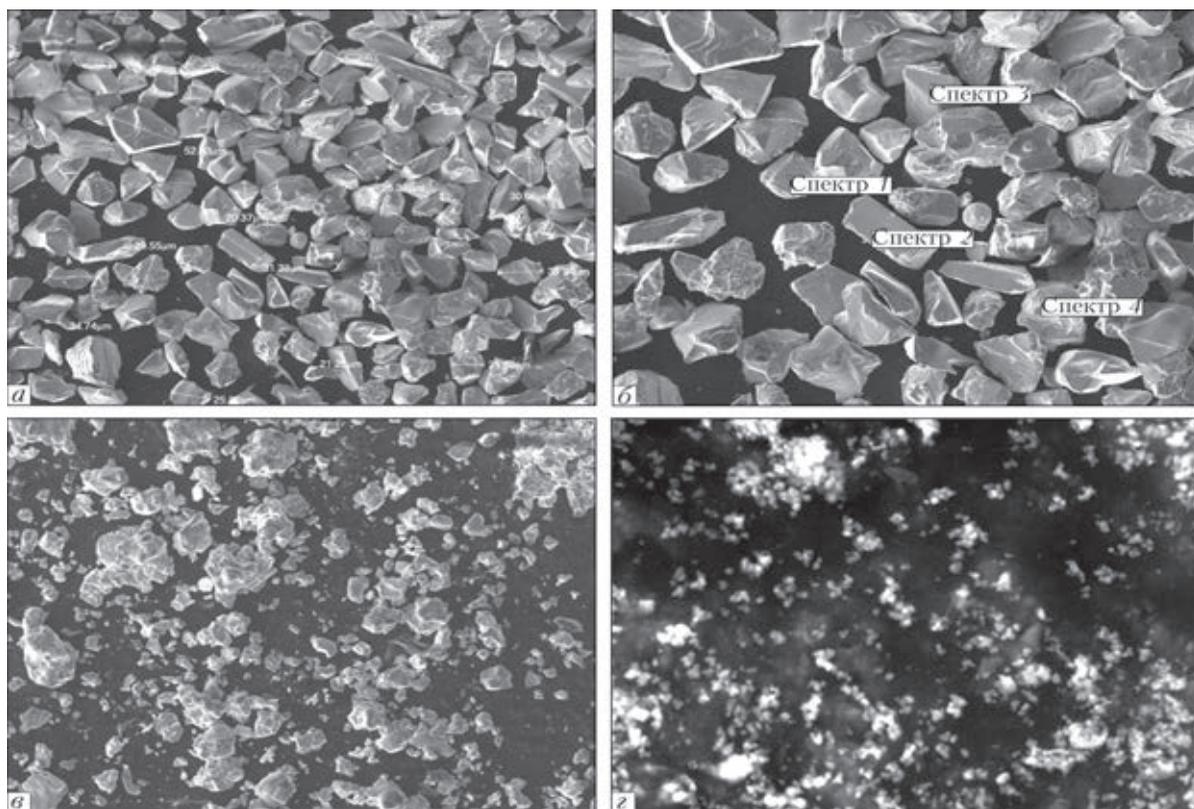


Рис. 2. Общий вид исходных порошковых материалов: а — TiC; б — SiC; в — TiN; г — ZrO₂; а, б — ×300; в — ×500; г — ×30000

с которой проходы с первого по девятый выполняли порошковой проволокой с базовой системой легирования (C–Mn–Cr–Ni–Mo–Si–Cu), а проходы с десятого по восемнадцатый — по технологии «холодного ввода» порошковыми проволоками, в сердечник которых вводили тугоплавкие НПИ различного типа.

В качестве тугоплавких НПИ использовали химические соединения карбидов, оксидов, нитридов различных металлов, полученных способом механического дробления, восстановительного или самовоспламеняющегося синтеза. Общий вид НПИ приведен на рис. 2.

Тип введенных в жидкую сварочную ванну НПИ, химический состав и механические свойства металла полученных швов приведены в табл. 1 и 2.

За базу сравнения выбрали литой металл шва (слиток НН-0), в котором не применялись порошковые проволоки с НПИ.

Из сварных соединений вырезались поперечные образцы для исследования структуры, фазового состава и определения механических свойств.

Структурный анализ образцов выполняли с использованием светового микроскопа «Neophot-32» при увеличениях от 200 до 1000. Цифровое изо-

Таблица 1. Химический состав металла исследованных швов, мас. %

№ слитка	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	Ti	Nb(V)	Zr	Тип НПИ
НН-0	0,042	0,34	1,19	0,021	0,020	0,106	2,13	0,282	0,72	0,028	0,029	–	–	–
НН-6	0,054	0,263	1,28	0,025	0,011	0,13	2,22	0,26	0,49	0,035	0,009	–	–	TiC
НН-7	0,035	0,317	1,40	0,019	0,009	0,14	2,29	0,26	0,56	0,036	0,011	–	–	TiN
НН-9	0,066	0,170	0,92	0,016	0,024	0,14	1,72	0,23	0,54	0,021	0,005	–	–	SiC
НН-12	0,052	0,227	1,21	0,022	0,021	0,14	2,03	0,25	0,51	0,027	0,004	0,007	–	VC
НН-13	0,049	0,253	1,19	0,021	0,020	0,13	2,25	0,27	0,55	0,029	0,003	0,075	–	NbC
НН-22	0,035	0,405	1,24	0,016	0,021	0,111	1,97	0,275	0,676	0,031	0,017	–	–	TiO ₂
НН-23	0,034	0,424	1,40	0,017	0,023	0,115	2,15	0,291	0,772	0,032	0,015	–	–	Al ₂ O ₃
НН-24	0,031	0,227	1,11	0,025	0,024	0,140	1,85	0,290	0,60	0,023	0,030	–	–	MgO
НН-25	0,033	0,223	1,05	0,024	0,024	0,120	2,02	0,300	0,65	0,024	0,031	–	0,06	ZrO ₂



Таблица 2. Механические свойства металла исследованных швов

№ слитка	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ	ψ	KCV, Дж/см ² при T, °C				Тип НПИ
	МПа		%		+20	0	-20	-40	
НН-0	693	605	14,5	48,4	97	87	75	53	–
НН-6	716	644	19	63	–	–	85	73	TiC
НН-7	712	580	5,3	14,7	55	47	40	–	TiN
НН-9	726	650	21	62	85	72	65	61	SiC
НН-12	780	706	14	56	57	55	52	–	VC
НН-13	544	594	3,0	5,75	44	35	24	–	NbC
НН-22	708,7	636,4	19,3	56,7	84,6	71,7	60,0	50,0	TiO ₂
НН-23	728,2	621,4	17,5	54,4	82,1	58,3	50,4	35,8	Al ₂ O ₃
НН-24	644,5	586	18,6	59,9	102,9	–	69,2	60,0	MgO
НН-25	621,6	532,2	19,5	65	119,6	–	72,9	64,6	ZrO ₂

бражение регистрировалось с помощью цифровой камеры «Olympus». Для выявления особенностей микроструктуры использовали растровый электронный микроскоп JSM-840 фирмы «JEOL», оснащенный системой захвата изображений MicroCapture с последующей ее регистрацией на экране монитора.

Выявление микроструктуры в образцах проводили методом химического травления в 4%-м спиртовом растворе азотной кислоты. Образцы для исследований изготавливали по стандартным методикам с применением алмазных паст различной дисперсности.

Характер структурных превращений в металле швов, легированных НПИ, изучали методом имитации термомеханического цикла сварки с использованием комплекса Gleeble 3800, оснащенным быстродействующим дилатометром [9, 10]. Исследования выполняли с применением цилиндрических образцов диаметром 6 и длиной 80 мм, изготовленных из листового проката толщиной 20 мм. В соответствии с разработанной в ИЭС им. Е.О. Патона методикой образцы нагревали по заданной программе в вакуумной камере до температуры 1170 °С, а затем охлаждали по термическим циклам с разными скоростями охлаждения. Кривые охлаждения соответствовали зависимости Ньютона–Рихмана и скоростям охлаждения 5; 10; 17; 30; 45 °С/с на участке температур 500...600 °С. При этом довольно точно воспроизводились параметры охлаждения термических циклов сварки (тепловые и временные) в металле сварных соединений при автоматической сварке в защитных газах. В процессе изучения кинетики распада аустенита температуры начала и конца превращения определяли по методике, представленной в работе [11].

Результаты исследования и их обсуждение. На основе анализа литературных данных сделано предположение о том, что при кристаллизации

металлической ванны структура и механические свойства слитков, полученных путем рафинирования через порошковую проволоку содержащую НПИ, определяются конкурирующим действием двух различных механизмов.

Один из них связан с влиянием НПИ на процессы кристаллизации металлической ванны и изменением размеров формирующихся кристаллитов, второй, — с влиянием НПИ на температуру начала и конца образования структурных составляющих (феррита, бейнита, мартенсита) в процессе перекристаллизации металла в твердом состоянии при $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении.

Исследование структуры литого металла швов с НПИ показало отсутствие исходных дисперсных НПИ как в самой структуре металла, так и на поверхности разрушения образцов Шарпи, полученных после испытаний на ударную вязкость. Это свидетельствует о том, что исходные НПИ, по-видимому, полностью растворяются в процессе электродуговой сварки. Подтверждением данной точки зрения служат результаты работ [12, 13], в которых при исследовании влияния дисперсных порошков тугоплавких малорастворимых соединений (TiC, TiN, NbC, NbN, ZrN) на модифицирование структуры литых сплавов показано, что время растворения довольно сильно зависит от размеров частиц и характера распределения частиц по размерам. Так, для соединений TiN размером 1...2 мкм время растворения частиц в жидкой ванне не превышает 10 с, тогда как при размере частиц 2...4 мкм оно уже составляет 15 с. Для частиц NbC и ZrN размером 1...10 мкм время растворения равняется не более 1 с. В связи с тем, что время существования жидкой сварочной ванны в нашей методике составляет примерно 5...10 с, то вполне возможно полное растворение микрочастиц. Однако данный вопрос требует дальнейшего углубленного изучения с применением более локальных методов просвечивающей и растровой

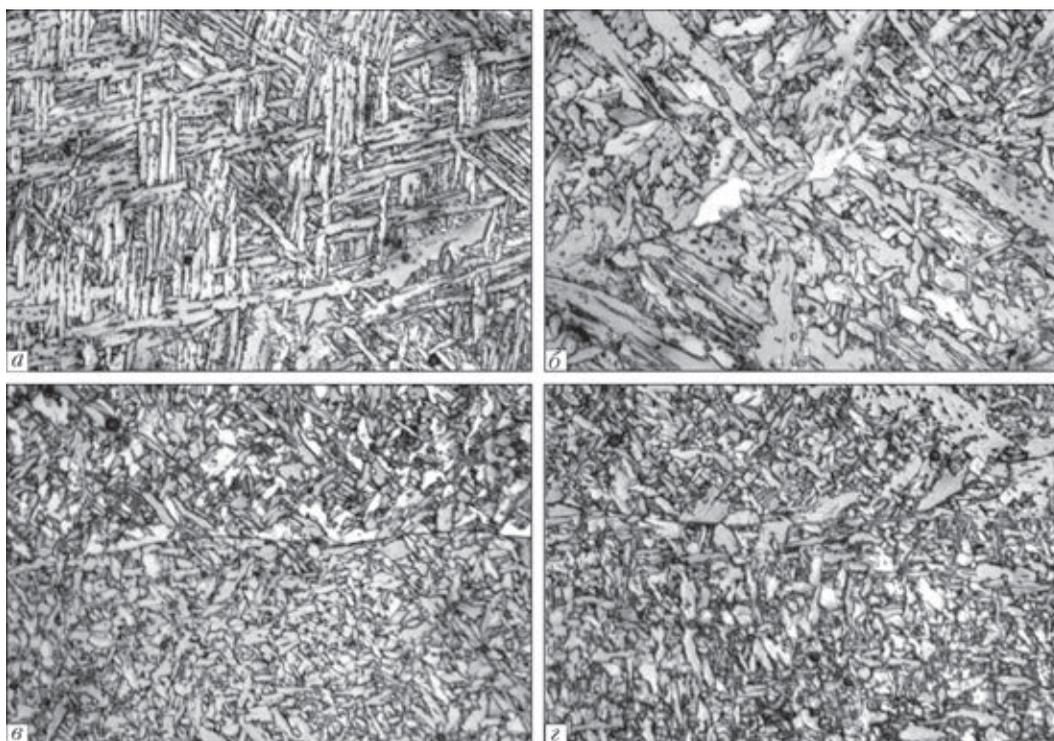


Рис. 3. Микроструктура металла исследованных слитков с различным типом НПИ: а – TiO_2 ; б – Al_2O_3 ; в – MgO ; з – ZrO_2 ; $\times 500$

электронной микроскопии, а также использования методов расчетного (компьютерного) моделирования кинетики растворения дисперсных частиц в металле жидкой ванны.

Микроструктура металла исследованных швов представлена на рис. 3.

Анализ структуры металла слитков, легированных НПИ, показал значительное изменение параметров структурных составляющих (типа, структуры, размеров, дисперсности).

Методом количественной металлографии определили долю структурных составляющих в металле исследованных слитков (табл. 3).

Анализ полученных результатов позволил заключить, что применение НПИ, содержащих оксиды TiO_2 , ZrO_2 , MgO , способствует формированию дисперсной структуры игольчатого феррита (от 30 до 90 %), который позволяет получать в металле сварных швов более благоприятное сочетание

высокой прочности и ударной вязкости, особенно при отрицательных температурах испытаний ($-40 \dots -60 \text{ }^\circ\text{C}$).

Отличительной особенностью литой структуры швов от таковой реальных металлургических слитков, полученных в сталеплавильных печах, является существенное различие в температурно-временных параметрах охлаждения слитков (в швах — несколько секунд, в реальных слитках — несколько часов). Это приводит к значительному росту размеров зерен (кристаллитов), формированию дендритной и зональной ликвации, образованию пор и газовых пузырей, образованию в зависимости от содержания углерода преимущественно крупнозернистой (феррито-перлитной) или крупноигольчатой (видманштеттовой) структур реальных слитков, по сравнению с мелкоигольчатой структурой металла литых швов.

Таблица 3. Объемная доля структурных составляющих в исследованных слитках, %

№ слитка	Феррит					Бейнит		Другие составляющие
	ИФ	ПФ	ВЗ	Глб	ВМ	верхний	нижний	
НН-0	8	5	8	2	15	40	17	5
НН-22	5	5	0	0	32	43	10	5
НН-23	2	2	0	0	30	48	11	7
НН-24	32	10	0	10	7	15	21	5
НН-25	30	15	2	6	7	10	25	5

Примечание. Здесь ИФ — игольчатый; ПФ — полигональный; ВЗ — внутризеренный; Глб — глобулярный; ВМ — видманштеттовый виды феррита.

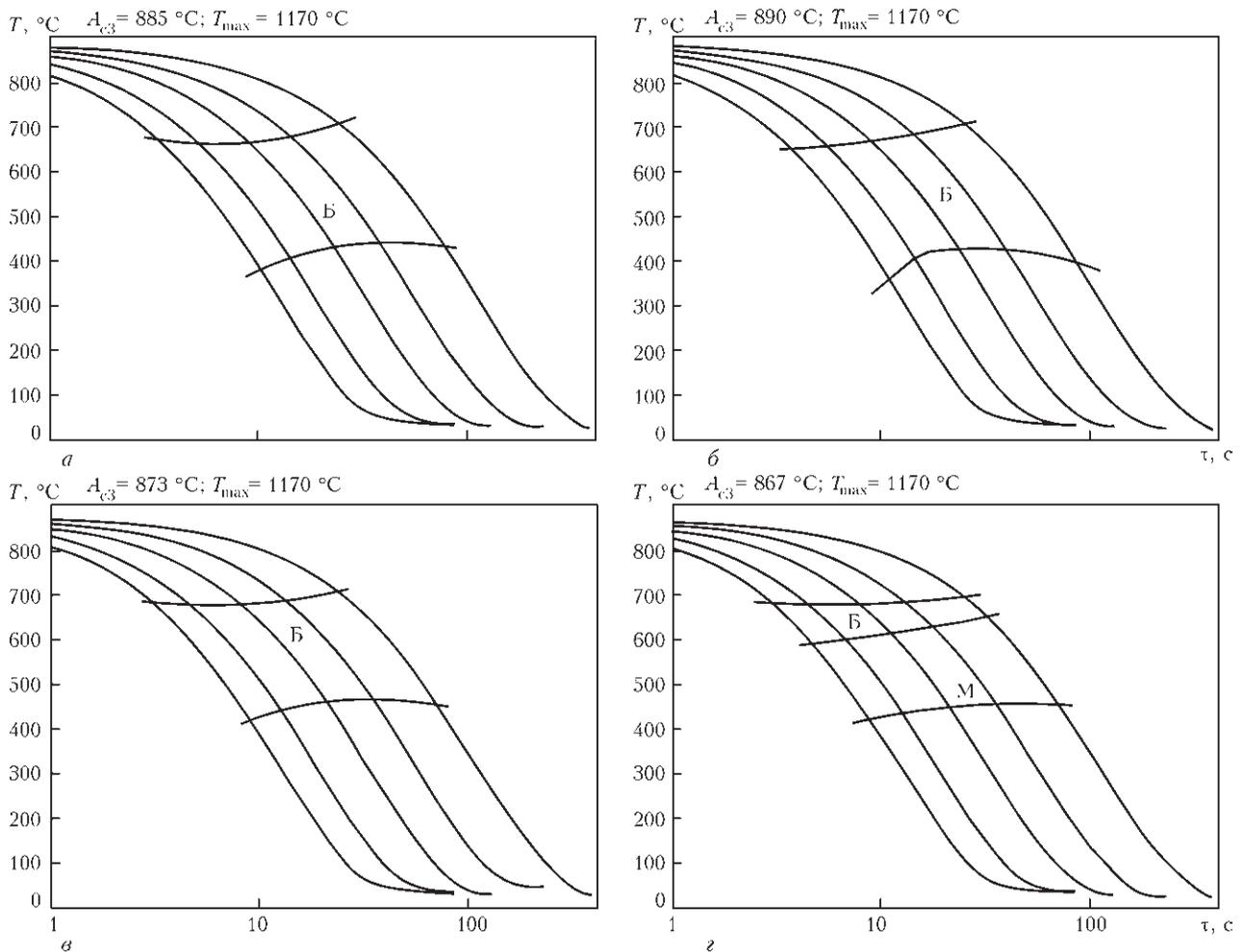


Рис. 4. Термокинетические диаграммы распада аустенита металла швов с различным типом НПИ: а — TiO_2 (НН-22); б — Al_2O_3 (НН-23); e — MgO (НН-24); z — ZrO_2 (НН-25); Б — бейнит; М — мартенсит

Применение НПИ, содержащих карбиды VC, NbC или SiC, приводит к формированию преимущественно бейнитных структур (от 40 до 70 %), что значительно понижает значение ударной вязкости сварных швов при отрицательных температурах (табл. 2).

Применение НПИ, содержащих нитриды, например TiN, приводит к значительному повышению доли внутризеренного или полигонального феррита (до 50 %), что крайне неблагоприятно сказывается на величине ударной вязкости уже при температуре испытаний $-20 ^\circ\text{C}$ (30...40 Дж/см², табл. 2).

С целью изучения влияния различных типов НПИ на кинетику превращения аустенита были построены термокинетические диаграммы распада аустенита (диаграммы АРА) (рис. 4).

Для уточнения и повышения точности определения критических температур фазовых превращений, а также повышения информативности диаграмм распада переохлажденного аустенита была усовершенствована методика обработки дилатометрических данных и построения диаграмм.

Реализация данной методики стала возможной в основном благодаря широким возможностям комплекса Gleeble 3800.

Для уточнения температуры начала и конца фазовых превращений предложена следующая методика. На дилатограмме выбрали линейные участки, которые предшествуют превращениям и следуют за ними. Температурная протяженность участков варьировалась в пределах $50...70 ^\circ\text{C}$. Массив дилатометрических данных, соответствующих выбранному участку был подвергнут регрессионному анализу с целью получения уравнения прямой.

Для каждой анализируемой дилатограммы получены линейные уравнения, соответствующие закону термического линейного расширения γ - и α -решетки твердого раствора железа соответственно $f(\gamma)$ и $f(\alpha)$ (рис. 5).

Нами предложено представить весь массив дилатометрических данных $f(D)$ в виде следующего уравнения

$$f(V) = \frac{f(\alpha) - f(D)}{f(\alpha) - f(\gamma)} 100 \%. \quad (1)$$

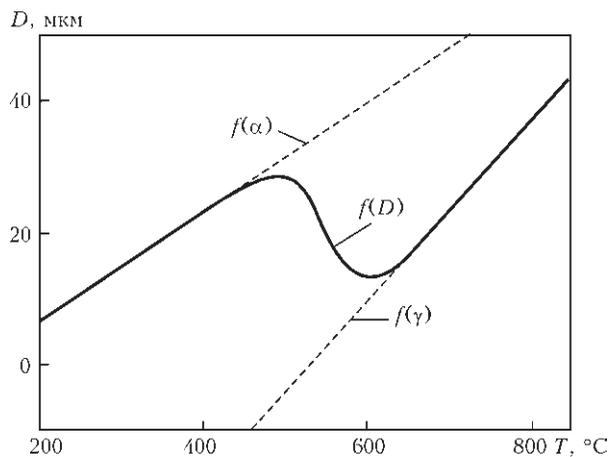


Рис. 5. Характерный вид дилатограммы распада аустенита в области γ - и α -превращения; D — диаметр образца

Функция $f(V)$ представляет собой зависимость объемной доли продуктов превращения от температуры. Графическое отображение этой функции позволяет оценить кинетику превращения, а также предложить новый количественный критерий определения температуры начала и конца фазовых превращений. Такое представление зависимости объемной доли продуктов превращения от температуры позволяет оценить кинетику превращения (рис. 6).

Начало и конец превращения могут развиваться с различной «объемной» скоростью. Участки, соответствующие 0...10 и 90...100 % доли превратившейся фазы имеют разную длительность по температуре. При построении термокинетической диаграммы распада переохлажденного аустенита области, указывающие фазовые переходы, усредняются. Для расчетных методик полезно использовать конкретные данные, а также иметь возможность оценить динамику превращения на самой термокинетической диаграмме. Для этих целей предложен метод нанесения цветовой маски (рис. 7).

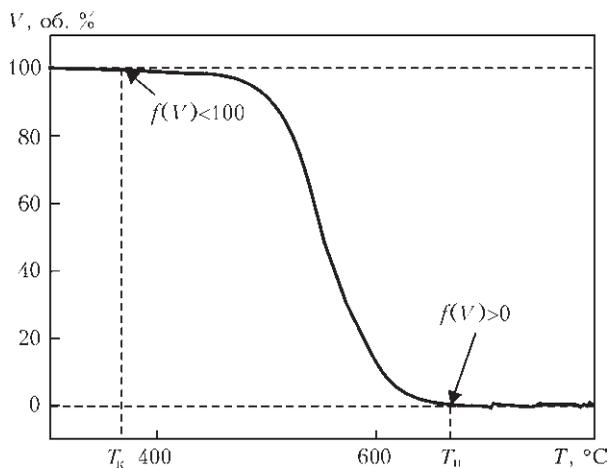
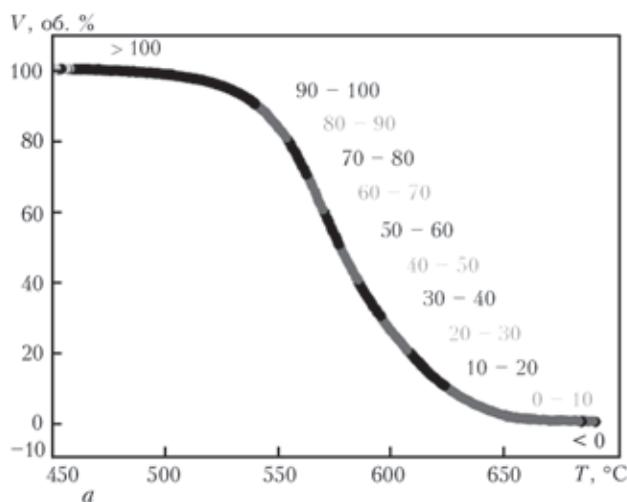


Рис. 6. Кинетика развития превращения в металле высокопрочных низколегированных сталей; V — объемная доля фазового превращения

Массив данных, представляющих собой зависимость объемной доли превращения от температуры, подразделяется на группы, соответствующие разным стадиям превращения. На рис. 8, а, указанные группы данных выделены контрастными цветами. Перенос цветового обозначения (или цветовой маски) объемной доли продуктов превращения на термокинетическую диаграмму распада переохлажденного аустенита (рис. 7, б) дает возможность более точно определить динамику превращения и температуры начала и конца образования фаз.

Использование данной методики позволило уточнить характерные температуры фазовых превращений (A_{c3} , B_s , M_s) (табл. 4) и установить взаимосвязь между температурными интервалами бейнитного и мартенситного превращения, количеством структурных составляющих (табл. 3) и типом используемого инокулятора.

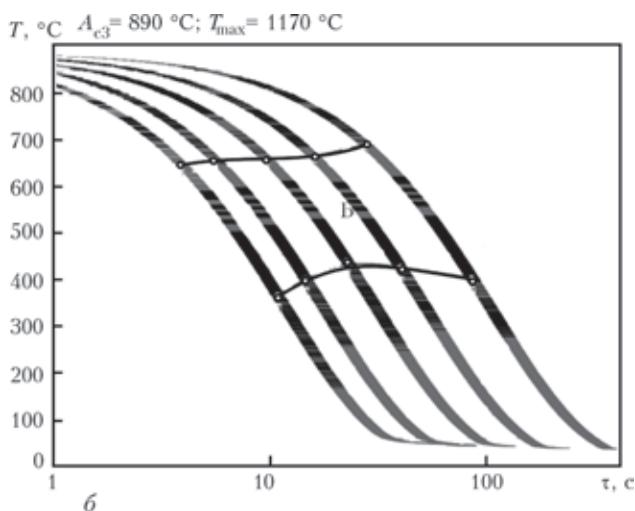


Рис. 7. Анализ кинетики распада аустенита (а) и термокинетической диаграммы слитка с частицами Al_2O_3 (б) с использованием метода цветовой маски



Таблица 4. Параметры диаграмм распада аустенита металла швов с различными типами инокуляторов

№ слитка	Тип НПИ	$T_{мт}, ^\circ\text{C}$	Температура, $^\circ\text{C}$						
			A_{c3}	B_s	B_f	ΔB	M_s	M_f	ΔM
НН-0	–	–	870	673,07	443,07	230,00	363,6	249,5	114,1
НН-6	TiC	3160	838	583,00	402,10	180,90	399,2	288,2	111,0
НН-7	TiN	2930	853	589,88	403,04	186,84	403,0	289,6	113,4
НН-9	SiC	2730	851	579,27	435,06	209,11	420,6	311,4	109,2
НН-12	VC	2923	840	565,00	410,00	155,00	407,0	296,6	110,4
НН-13	NbC	3497	893	612,01	431,07	180,94	406,3	295,8	110,5
НН-22	TiO ₂	1800	885	666,42	431,22	235,20	407,7	297,4	110,3
НН-23	Al ₂ O ₃	2050	890	656,52	437,26	219,26	396,0	284,7	111,3
НН-24	MgO	2800	873	680,36	457,18	223,18	420,5	311,2	109,3
НН-25	ZrO ₂	2670	867	687,36	458,07	229,29	421,2	311,9	109,3

Примечание. Здесь температура A_{c3} — начало распада аустенита; B_s — начало образования бейнита; B_f — конца образования бейнита; M_s — начало образования мартенсита; M_f — конец образования мартенсита.

На первый взгляд наибольшее влияние на структуру (табл. 3) и свойства (табл. 2) слитка должны были бы оказывать более тугоплавкие включения. Это связано с тем, что при сварке их большее количество должно было оставаться в литом металле шва и они должны больше влиять на процесс кристаллизации жидкого металла и перекристаллизации в твердом состоянии в процессе распада аустенита.

Однако, анализ полученных результатов (табл. 4) показал, что это не соответствует действительности, поскольку наибольшую температуру плавления из рассматриваемых НПИ имеет карбид ниобия NbC (3497 $^\circ\text{C}$), хотя он дает наименьшую прочность ($\sigma_{0,2} = 544, \sigma_B = 594$ МПа), пластичность ($\delta = 3, \psi = 5,75$ %) и ударную вязкость ($KCV_{-20} = 24$ Дж/см²), тогда, как оксид титана TiO₂ (1800 $^\circ\text{C}$) и циркония ZrO₂ (2670 $^\circ\text{C}$) обеспечивают высокие значения временного сопротивления (708 и 621 МПа) и ударной вязкости KCV_{-20} (60 и 72,9 Дж/см²) за счет формирования бейнитных (модифицирование TiO₂) или игольчатых (модифицирование ZrO₂) структур (табл. 3).

Таким образом, температура плавления порошков не является определяющим фактором, контролирующим структуру и свойства литого металла шва.

В настоящее время для прогнозирования температур фазовых превращений (A_{c1}, A_{c3}, B_s, M_s) используют ряд зависимостей [14], полученных путем обработки экспериментальных данных.

Анализ полученных результатов (табл. 4) показал, что частицы оказывают заметное влияние на значения температуры фазовых превращений. Температура начала образования бейнита B_s изменяется от 565,0 до 687,3 $^\circ\text{C}$, диапазон бейнитного превращения ΔB — от 155,0 до 235,2 $^\circ\text{C}$,

температура начала мартенситного превращения M_s — от 363,6 до 420,6 $^\circ\text{C}$. Таким образом, частицы изменяют кинетику фазовых превращений, в той или иной степени расширяя или сужая диапазон превращения и способствуя образованию соответствующего типа структуры — феррита, бейнита, мартенсита. Это хорошо согласуется с традиционно принятым в металлургии мнением о том, что инокуляторы являются своеобразными «холодильниками» (их нередко так и называют инокуляторы-холодильники), снижающими температуру жидкого металла и повышающими скорость охлаждения вблизи фронта кристаллизации. В отличие от крупных инокуляторов, применяемых при производстве стали, НПИ, имеющие значительно меньший размер, также влияют на скорость охлаждения вблизи фронта кристаллизации. Однако это происходит в ходе вторичной кристаллизации, связанной с распадом аустенита в твердом состоянии.

Мы считаем, что более весомое значение для формирования конечной структуры металла исследуемых слитков и их свойств имеет влияние инокуляторов на устойчивость аустенита к превращению.

Вопрос о том, являются ли эти частицы экзогенными, т.е. попавшими в расплав из сварочной проволоки, либо эндогенными, выделившимися из твердого раствора по механизму дисперсионного твердения, в данной работе не рассматривается.

Исходя из результатов работы [15], в которой определена растворимость частиц различного состава в аустенитной и ферритной матрице следует, что оксиды Al₂O₃, TiO₂, SiO₂ и MgO оказываются гораздо устойчивыми к растворению, чем карбиды и нитриды соответствующих элементов даже в области высоких температур (1100...1300 $^\circ\text{C}$).



Это и объясняет более высокие значения свойств литого металла, модифицированного оксидами TiO_2 и ZrO_2 , по сравнению со свойствами металла, модифицированного карбидами VC, NbC, TiN (табл. 2).

Таким образом, хотя такие модификаторы как TiN и TiC и особенно NbN обеспечивают относительно «долгое» время жизни частиц в сварочной ванне, являясь достаточно труднорастворимыми соединениями, впоследствии они оказываются менее устойчивыми, чем оксиды TiO_2 или ZrO_2 при растворении в твердом состоянии (в аустените).

Соединения VN, VC и ZrC хорошо растворимы в жидком металле сварочной ванны, поэтому они мало пригодны в качестве эффективных модификаторов структуры.

Для достижения большего модифицирующего эффекта от использования инокуляторов мелкодисперсные НПИ предпочтительнее вводить в металлургическую ванну максимально близко к моменту начала кристаллизации.

Выводы

Предложена методика физического моделирования металлургических процессов, протекающих в металлическом расплаве сварочной (микро-) ванны при введении частиц наноинокуляторов, результаты которой могут быть обобщены на «большую» металлургию.

Установлено, что введение в сварочную ванну НПИ, является эффективным способом воздействия на структуру и свойства слитков высокопрочных низколегированных сталей.

Предложена уточненная методика определения температур фазовых превращений с использованием метода цветовой маски, которая позволила установить взаимосвязь между температурными интервалами бейнитного и мартенситного превращения, количеством структурных составляющих и типом использованного инокулятора.

Показано, что использование частиц оксидов титана и циркония позволяет обеспечить высокие значения временного сопротивления (708 и 621 МПа) и ударной вязкости KCV_{-20} (60 и 72,9 Дж/см²) за счет формирования бейнитных (модифицирование TiO_2) или игольчатых (модифицирование ZrO_2) структур.

Установлено различие в литых структурах металла швов и реальных металлургических слитков, которое связано с меньшим размером зерен, более низкой дендритной и зональной ликвацией, отсутствием пор, формированием мелкоигольчатой структуры (игольчатого феррита) по сравне-

нию с крупнозернистой (феррито-перлитной) или крупноигольчатой (видманштеттовой) структурой реальных слитков.

1. *Сабуров В.П., Черепанов А.Н., Жуков М.Ф.* Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов. — Новосибирск: Наука, 1995. — 344 с.
2. *Костин В.А., Головкин В.В., Григоренко Г.М.* Влияние наводнений на формирование структуры металла швов феррито-бейнитных сталей (Обзор) // Збірник наукових праць НУК. — 2011. — № 4, электронное издание.
3. *Модифицирование сталей и сплавов дисперсными инокуляторами* / В.П. Сабуров, Е.Н. Еремин, А.Н. Черепанов, Г.Н. Миннеханов. — Омск: Изд-во ОмГТУ, 2002. — С. 2.
4. *Исследование влияния модификаторов с наноразмерами на кристаллизационный процесс в сплавах на основе железа* / Р. Гаврилова, М. Манчев, В. Манолов, А. Черепанов // Научни известия (Химико-технологический и металлургический университет). — София, Болгария, 2013. — № 2. — С. 313–315.
5. *Оришич А.М., Черепанов А.Н.* Исследование процесса сварки титановых сплавов ВТ5, ВТ6, ВТ20 с помощью непрерывного CO_2 -лазерного излучения с применением нанопорошковых инокуляторов (НПИ) // Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН. Важнейшие науч. достижения за 2008 г. // <http://www.itam.nsc.ru/about/vnr/vnr08.php>.
6. *Черепанов А.Н.* Исследование фундаментальных основ влияния наноразмерных модифицирующих материалов на свойства сварных соединений, получаемых лазерной сваркой // Аннотация к отчету // http://www.rfbr.ru/rffi/ru/project_search/o_55281.
7. *Технология модифицирования и рафинирования чугуна с применением порошковой проволоки* / И.К. Походня, В.Ф. Альтер, В.С. Шумихин, И.Г. Раздобарин // Процессы литья. — 1993. — № 1. — С. 3–8.
8. *Перспективные технологии повышения качества металлопродукции* / Е.В. Протопопов, В.П. Комшуков, Л.А. Ганзер, Д.Б. Фойгт // Сб. тр. Всерос. науч.-практ. конф. «Металлургия: Технологии, управление, инновации, качество» (6–9 окт. 2009 г., Новокузнецк). — Новокузнецк, 2009. — С. 3–9.
9. *Physical simulation of thermomechanical treatment employing Gleeble 3800 simulator* / R. Kuziak // 15th Intern. Metallurg. & Material conf., METAL 2006 (23–25.05.2006, Červený zámek, Hradec nad Moravicí). — Hradec nad Moravicí, 2006. — P. 1–9.
10. *Григоренко Г.М., Костин В.А., Орловский В.Ю.* Современные возможности моделирования превращений аустенита в сварных швах низколегированных сталей // Автомат. сварка. — 2008. — № 3. — С. 31–34.
11. *Черепин В.Т.* Экспериментальная техника в физическом металлостроении. — Киев: Техніка, 1968. — 280 с.
12. *Влияние распределения и размеров частиц модификатора на эффективность его действия в расплаве* / А.И. Троцан, В.В. Каверинский, И.Л. Бродецкий, Я.П. Карликова // Вісник приазов. держ. техн. ун-ту. — Маріуполь, 2011. — Вип. 23. — С. 131–138.
13. *Модифицирование расплава дисперсными частицами с учетом их разброса по размерам* / А.И. Троцан, В.В. Каверинский, И.Л. Бродецкий, Я.П. Карликова // Там само. — Маріуполь, 2011. — Вип. 22. — С. 144–150.
14. *Григоренко Г.М., Костин В.А.* Прогнозирование температур фазовых превращений в высокопрочных низколе-



гированных сталях // Современ. электрометаллургия. — 2013. — № 1. — С. 33–39.

15. *Kun Xu*. Multiphase particle-size-grouping model of precipitation and its application to thermal processing of microalloyed steel // Dissertation for the degree of Doctor

of Philosophy in Mechanical Engineering in the Graduate College of the University of Illinois at Urbana-Champaign, 2012. — 224 p. // https://www.ideals.illinois.edu/bitstream/handle/2142/42236/Kun_Xu.pdf.

The paper presents the results of studying cast structure of high-strength low-alloyed steel 14KhGNDTs, at addition of nanopowder particles of inoculators of different compounds, namely oxides, carbides and nitrides (TiC , TiN , SiC , VC , NbC , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2) to its metal melt. Investigations were performed on a physical model, in which the metal was premelted by plasma of electric arc running in $\text{Ar} + \text{CO}_2$ shielding gases. Investigations showed the effectiveness of application of inoculators of titanium (TiO_2) and zirconium (ZrO_2) oxides, that provided high values of ultimate strength (708 and 621 MPa) and impact toughness KCV_{-20} (60 and 72.9 J/cm²) of ingot metal, as a result of formation of bainite and acicular structures. Gleeble 3800 system for thermal cycle simulation enables optimization of the procedure of determination of phase transformation temperatures with application of colour masking method and correlating the temperature ranges of bainite and martensite transformation, quantity of structural components and type of applied inoculator. 15 References, 4 Tables, 7 Figures.

Key words: *electric-arc welding; weld metal ingot; nanopowder inoculators; austenite decomposition diagram; microstructure*

Поступила 24.02.2015

ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ДОМ «ПАТОН»

www.patonpublishinghouse.com

СВАРКА И НАПЛАВКА МЕДИ И СПЛАВОВ НА ЕЕ ОСНОВЕ / Составители: В.М. Илюшенко, Е.П. Лукьянченко. — Киев: Международная ассоциация «Сварка», 2013. — 396 с. Мягкий переплет, 165x235 мм.

Сборник включает основные публикации — статьи, доклады, информационные материалы и изобретения в области сварки и наплавки меди и ее сплавов за период с 1953 по 2013 гг., авторами которых являются в основном сотрудники Института электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины. В представленных материалах освещен широкий круг вопросов разработки прогрессивных технологических процессов сварки и наплавки этих материалов и опыт их производственного применения в различных отраслях промышленности. Сборник может быть полезен инженерно-техническим работникам сварочного производства, а также специалистам, занимающимся исследованиями в этой области.

Сборники в печатном и электронном виде можно заказать в редакции журнала «Современная электрометаллургия»

