



<http://dx.doi.org/10.15407/dopovidi2016.07.070>

УДК 669.017

Академик НАН Украины Г. М. Григоренко, В. А. Костин,  
В. В. Головки, В. В. Жуков

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

E-mail: valeryk05@mail.ru

## Влияние наночастиц модификаторов на кинетику превращения в металле сварных швов высокопрочных низколегированных сталей

*Исследована структура металла швов высокопрочной низколегированной стали 14ХГНДЦ, в расплав которой вводились нанопорошковые частицы различных тугоплавких соединений – оксидов, карбидов и нитридов (TiC, TiN, SiC, VC, NbC, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>). Показана эффективность применения нанооксидов TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>, что позволило повысить механические свойства металла сварных швов ( $\sigma_6$  – 708 и 621 МПа, KCV<sub>-20</sub> – 60 и 72,9 Дж/см<sup>2</sup>,  $\delta$  – 21 и 19%), за счет формирования комплекса бейнитных и игольчатых структур. С помощью установки имитации термических циклов Gleeble 3800 определена взаимосвязь между температурными интервалами превращения, количеством структурных составляющих и типом модифицирующих наночастиц.*

**Ключевые слова:** электродуговая сварка, слиток металла шва, нанопорошковые инкуляторы, диаграмма распада аустенита, микроструктура.

В настоящее время задача повышения надежности и работоспособности строительных конструкций широкого назначения определяется в основном надежностью их сварных соединений. Широкое применение в трубо- и газопроводном транспорте, строительстве, машиностроении высокопрочных низколегированных (ВПНЛ) сталей, обусловлено относительно низкой себестоимостью затрат на их производство при высоких показателях механических свойств. Повышение уровня прочности этих сталей до величины 700...800...900 МПа (стали X80, X90, X100) значительно расширяет возможности и перспективы их использования в сварных конструкциях.

Решение проблемы снижения свойств сварных соединений ВПНЛ сталей можно достичь путем целенаправленного управления процессами кристаллизации жидкого металла, разви-

тием фазовых превращений, параметрами зеренной структуры, неметаллических включений и фаз.

Одним из перспективных способов управления процессами кристаллизации жидкого металла при сварке и литье является использование тугоплавких частиц наноразмерного ( $\leq 100$  нм) диапазона [1–3].

Возможности использования крупных частиц (размером  $> 10$  мкм) в металлургии производства сталей и сплавов достаточно хорошо известны [4]. Однако использование нанодисперсных частиц для управления структурой металла при электродуговых способах сварки вызывает ряд трудностей. Необходимо: обеспечить их однородное распределение по объему жидкого металла; предотвратить их удаление из расплава, вследствие всплытия или взаимодействия с флюсом; обеспечить достаточную смачиваемость расплавом, предохранить от коагуляции, растворения и окисления в процессе сварки.

Преыдушие исследования [5] показали, что автоматическая дуговая сварка может быть использована в качестве адекватной физической модели для изучения процессов кристаллизации и развития фазовых превращений в свариваемом металле, результаты которого могут быть применены для традиционной металлургии производства стали.

Целью исследования являлось изучение влияния нанодисперсных частиц тугоплавких металлов на кристаллизацию жидкого металла сварочной ванны и кинетику превращения аустенита в металле швов высокопрочных низколегированных сталей.

**Материал и методика исследований.** Исследовалась структура сварных соединений высокопрочной низколегированной стали 14ХГНДЦ, в расплав которой вводились нанопорошковые частицы-инокуляторы (НПИ) различных тугоплавких соединений — нитридов, карбидов и оксидов различных металлов (TiC, TiN, SiC, VC, NbC, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>). Модифицирование жидкого металла НПИ осуществлялось посредством электродуговой сварки с использованием порошковых сварочных проволок, в сердечник которых были заложены частицы необходимого состава. Особенностью использования технологии сварки для модифицирования состава расплавленного металла является необходимость защиты вводимых порошков от прямого воздействия сварочной дуги для предотвращения их полного расплавления или испарения. В связи с этим применялась технология введения порошковых сварочных проволок в относительно “холодную” часть сварочной ванны с температурой порядка 1600...1800 °С, что было ниже температуры плавления большинства соединений.

Для изучения влияния нанодисперсных частиц на формирование структуры и механические свойства металла сварных швов были выполнены стыковые сварные соединения листов стали 14ХГНДЦ толщиной 20 мм на постоянном токе обратной полярности. Сварка выполнялась под слоем активирующего керамического флюса, шлаковую основу которого составляла система Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO–SiO<sub>2</sub>–CaF<sub>2</sub>, с использованием порошковой проволоки Св-09Г, наполненной тугоплавкими соединениями нано- и микрочастиц: TiC, TiN, SiC, VC, NbC, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>.

Используемые порошки были получены различными методами (механическим дроблением, восстановительным и СВС-синтезом), что позволило сформировать частицы соответствующего состава, размера, однородности распределения. Общий вид НПИ приведен на рис. 1.

Характер структурных превращений в металле швов, легированных наночастицами, изучали методом имитации термометформационного цикла сварки (ТДЦС) с использованием комплекса Gleeble 3800 (DSI, США), оснащенного быстродействующим дилатометром [6].

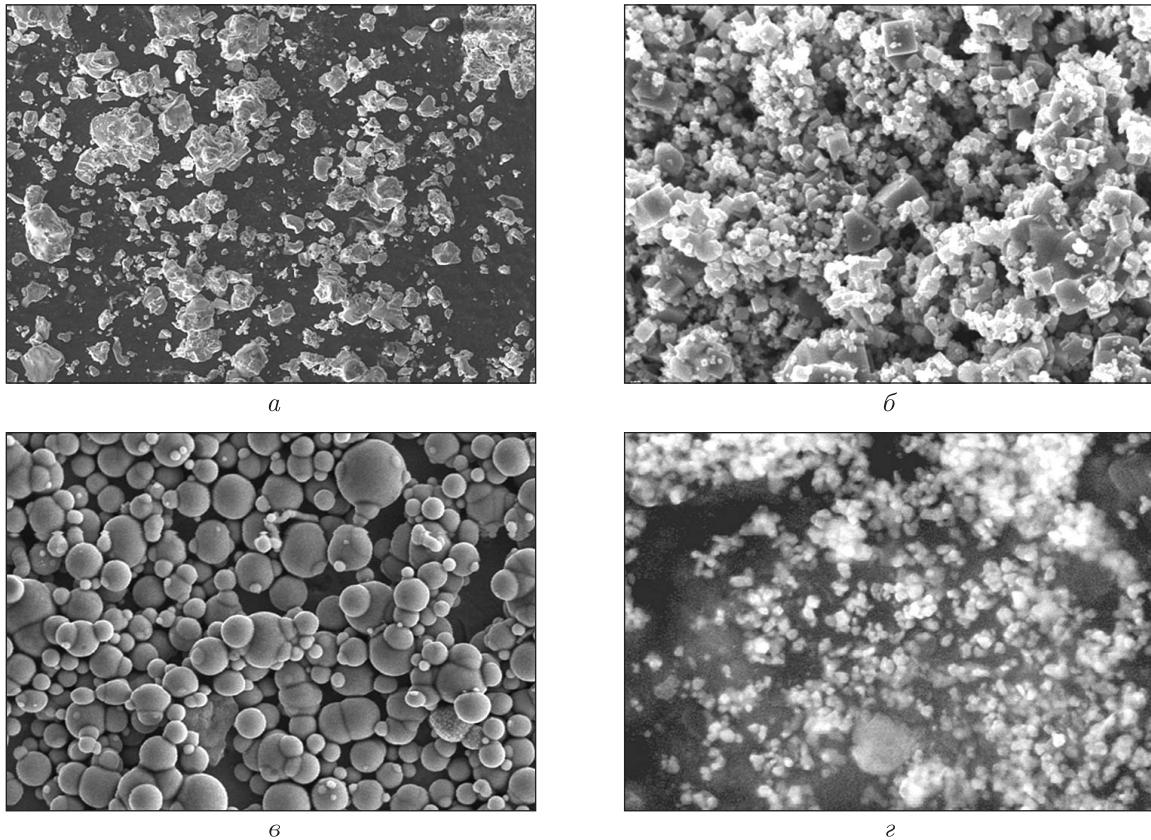


Рис. 1. Общий вид исходных порошковых наноматериалов: *a* – TiC; *б* – TiN; *в* – TiO<sub>2</sub>; *г* – ZrO<sub>2</sub>. ×30000

В соответствии с разработанной в Институте электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины методикой, по заданной программе образцы нагревались в вакуумной камере до 1170 °С, а затем охлаждались по термическим циклам, характерным для автоматической дуговой сварки под флюсом со скоростями 5; 10; 17; 30; 45 °С/с в диапазоне температур 800...500 °С. При изучении кинетики распада аустенита температуру начала, окончания превращения и количество продуктов превращения определяли по общепринятой методике.

**Экспериментальные результаты.** Микроструктура и свойства металла исследованных швов с НПИ карбидного, нитридного и оксидного типа представлена на рис. 1, рис. 2, табл. 1.

Анализ полученной структуры металла швов показал, что использование модификаторов, содержащих карбиды VC, NbC, SiC, приводит к формированию преимущественно структур верхнего бейнита (см. табл. 1) от 40 до 70%, что значительно понижает величину ударной вязкости сварных швов при отрицательных температурах.

При модифицировании наночастицами нитридов титана TiN повышается доля внутризеренного и полигонального феррита (см. рис. 1, *б*) (до 50%), что также крайне неблагоприятно сказывается на величине ударной вязкости металла швов уже при относительно высокой температуре испытаний – KCV<sub>-20</sub> 40 Дж/см<sup>2</sup>.

Использование наночастиц оксидов TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO (см. рис. 2, *в*, *г*, табл. 1) способствует формированию дисперсной структуры игольчатого феррита (от 30 до 90%), благодаря чему, как известно, в металле сварных швов создается более благоприятное сочетание высо-



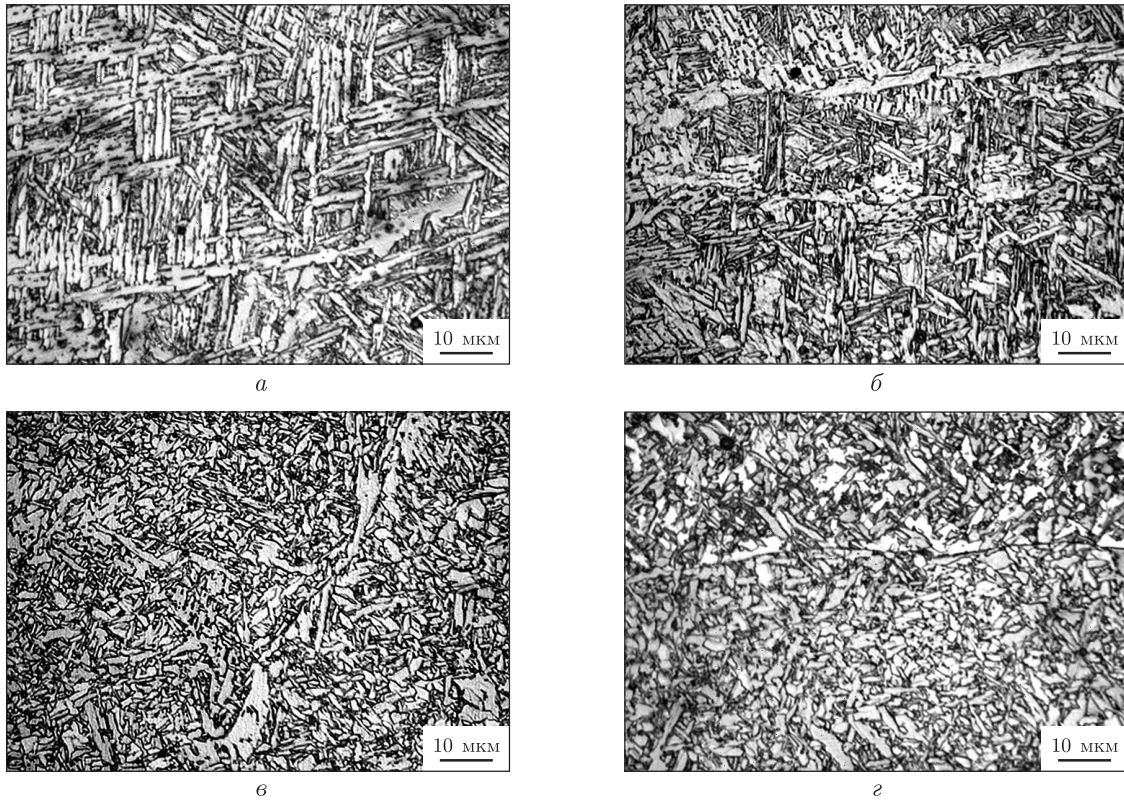


Рис. 2. Микроструктура металла исследованных швов с модификаторами карбидного и оксидного типа: а – TiC; б – NbC; в – TiO<sub>2</sub>; г – ZrO<sub>2</sub>. ×500

кой прочности и ударной вязкости, особенно при крайне низких температурах испытаний (–40...–60 °С).

Чтобы объяснить благоприятное влияние наночастиц оксидов TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO на структуру и механические свойства металла исследованных швов по сравнению с влиянием карбидных и нитридных наночастиц, нами была изучена кинетика превращения аустенита и построены термокинетические диаграммы распада аустенита металла швов (рис. 3). Анализ полученных результатов показал, что распад аустенита в металле швов, модифици-

Таблица 1. Механические свойства металла исследованных швов

Тип ноночастиц	$\sigma_B$	$\sigma_{0,2}$	$\delta$	$\psi$	KCV, Дж/см <sup>2</sup>			
					МПа			
–	693	605	14,5	48,4	97	87	75	53
TiC	716	644	19	63	–	–	85	73
TiN	712	580	5,3	14,7	55	47	40	–
SiC	726	650	21	62	85	72	65	61
VC	780	706	14	56	57	55	52	–
NbC	544	594	3,0	5,75	44	35	24	–
TiO <sub>2</sub>	708,7	636,4	19,3	56,7	84,6	71,7	60,0	50,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	728,2	621,4	17,5	54,4	82,1	58,3	50,4	35,8
MgO	644,5	586	18,6	59,9	102,9	–	69,2	60,0
ZrO <sub>2</sub>	621,6	532,2	19,5	65	119,6	–	72,9	64,6

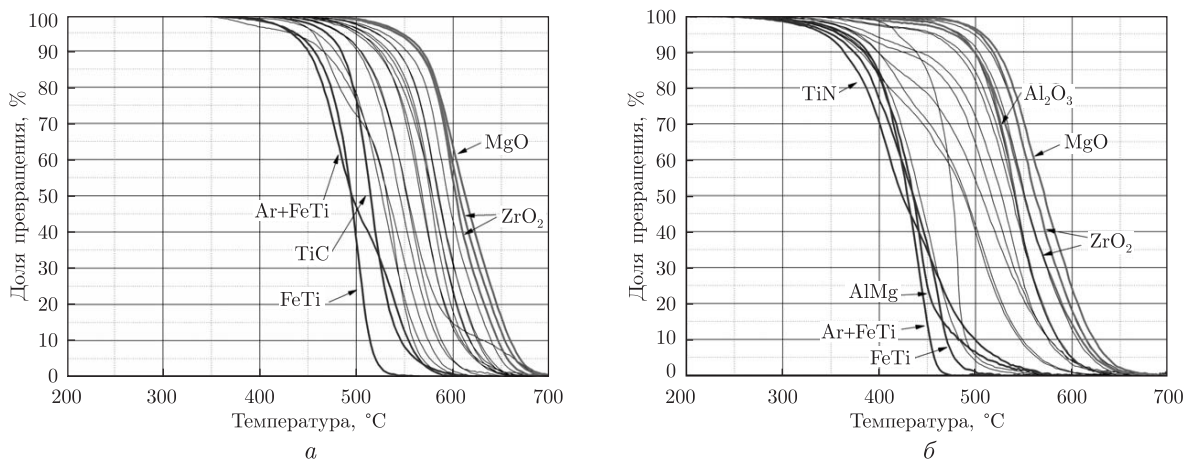


Рис. 3. Кинетические диаграммы распада аустенита металла швов с различным типом инокуляторов при скоростях охлаждения 5 °C/с (а) и 45 °C/с (б)

рованных оксидными наночастицами  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , происходит при температурах значительно выше (на 100...150 °C), чем при модифицировании карбидными или нитридными наночастицами. При модифицировании металла швов частицами наноксидов начало бейнитного превращения начинается при температурах 670...700 °C и низкой скорости охлаждения 5 °C/с, что соответствует режиму дуговой сварки, и при температурах 630...670 °C и высокой скорости охлаждения 45 °C/с, что соответствует режимам лазерной или гибридной сварки.

Превращение аустенита в швах, модифицированных наночастицами карбидов и нитридов, начинается при значительно меньших температурах: 550...600 °C при скорости охлаждения 5 °C/с и 470...550 °C при скорости охлаждения 45 °C/с.

Температура окончания бейнитного превращения и начала мартенситного практически не зависит от типа вводимых наноразмерных частиц и составляет порядка 420...450 °C.

Таким образом, полученные результаты показали, что в металле сварных швов высокопрочных низколегированных сталей распад аустенита происходит в высокотемпературной области бейнитного превращения. Но в отличие от структур металла шва, полученных традиционными методами легирования, при которых в швах формируется структура полигонального, видманштеттового феррита и верхнего бейнита, при модифицировании оксидными наночастицами в металле швов формируется структура игольчатого феррита.

Такое влияние наночастиц объясняется тем, что наноксиды в металле швов ВПНЛ сталей служат своеобразными дополнительными центрами кристаллизации при формировании структуры игольчатого феррита.

Повышенная стойкость переохлажденного аустенита к превращению при модифицировании металла швов наночастицами карбидов и нитридов, возможно, связана с различием в величине поверхностной энергии на границе фаза-частица ( $\gamma$ -фаза/карбид и  $\gamma$ -фаза/оксид). Большая величина поверхностной энергии на границе  $\gamma$ -фаза/наноксид будет способствовать более раннему началу развития превращения.

Другая вероятная причина повышенной стойкости аустенита связана с величиной микронапряжения, которая возникает на границе  $\gamma$ -фаза/наночастица. При низких температурах образование ферритной фазы вокруг наночастиц диффузионным путем значительно затруднено. Понижение температуры превращения будет создавать дополнительное микро-

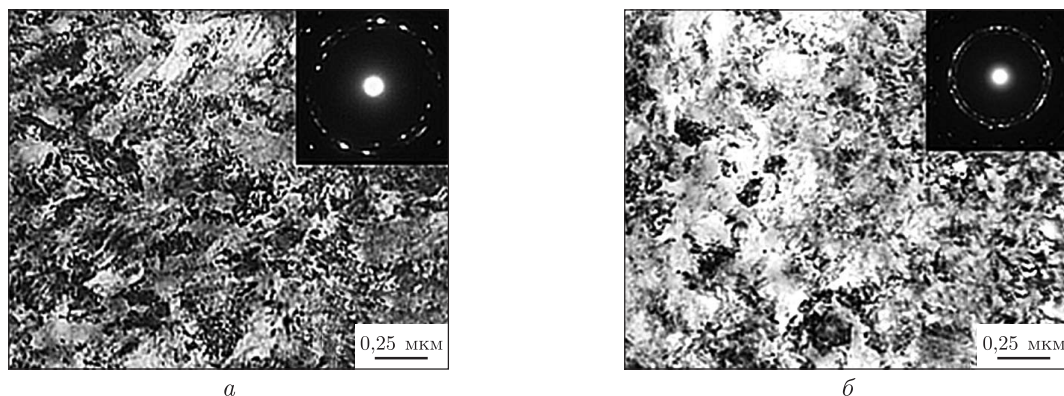


Рис. 4. Электронная дифракция металла швов с различным типом инокуляторов: *а* — TiC; *б* — TiO<sub>2</sub>

напряжение вокруг наночастиц, что будет способствовать развитию  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращения по сдвиговой кинетике. По-видимому, микронапряжение, формирующееся вокруг наноксидов округлой формы, значительно выше, чем вокруг наночастиц VC, NbC, SiC правильной геометрической формы, что и определяет характер превращения.

Чтобы подтвердить сделанные предположения, были проанализированы микродифракционные картины с участков на границе включение/наночастица (рис. 4). Исследования показали, что угол разориентации на границе частицы/феррит составляет порядка  $15^\circ$  для оксидных частиц и  $5 \dots 10^\circ$  для частиц нанокарбидов. Этот результат хорошо согласуется с данными работы [8], в которой показано, что различие в размерах кристаллической решетки частиц модификаторов и решетки кристаллизующейся фазы не должно отличаться более чем на  $10 \dots 15\%$

Эффективность частиц модификаторов оказывается тем выше, чем меньше их растворимость, выше термодинамическая устойчивость и больше разница между температурами плавления частиц и металлического расплава [9]. Наночастицы изменяют кинетику превращения аустенита, что способствует образованию соответствующего типа структуры металла шва (феррита, бейнита, мартенсита), совокупность которых обеспечивает требуемый уровень механических свойств.

Модифицирование металла швов наночастицами оксидов TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> приводит к развитию превращения в высокотемпературной области образования бейнита с формированием игольчатого феррита, который обладает благоприятным комплексом прочностных, пластических и вязких свойств. Использование карбидов TiC, SiC и нитридов TiN, NbN, благодаря чему снижается температура начала образования бейнита, приводит к формированию бейнитно-мартенситных структур (нижнему бейниту, микрофазам, МАК-фазе), которые обладают пониженными вязкими и пластическими свойствами. Соединения VN, VC и ZrC хорошо растворимы в жидком металле сварочной ванны, вследствие чего они малопригодны в качестве эффективных модификаторов структуры металла швов.

## Цитированная литература

1. Сабуров В. П., Черепанов А. Н. 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 нановключений на формирование структуры металла швов ферритно-бейнитных сталей (Обзор) // Зб. наук. праць НУК. – 2011. – № 4(433): [Електрон. ресурс]. – Режим доступа: <http://www.jnn.nuos.edu.ua/article/viewFile/255891/23055>.



3. *Сабуров В. П., Еремин Е. Н., Черепанов А. Н., Миннеханов Г. Н.* Модифицирование сталей и сплавов дисперсными инокуляторами. – Омск.: Изд-во ОмГТУ, 2002. – 212 с.
4. *Походня И. К., Альтер В. Ф., Шумихин В. С., Раздобарин И. Г.* Технология модифицирования и рафинирования чугуна с применением порошковой проволоки // Процессы литья. – 1993. – № 1. – С. 3–8.
5. *Григоренко Г. М., Костин В. А., Головкин В. В., Жуков В. В., Зубер Т. А.* Влияние нанопорошковых инокуляторов на структуру и свойства литого металла высокопрочных низколегированных сталей // Современ. электрометаллургия. – 2015. – № 2. – С. 32–41.
6. *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.
7. *Черепин В. Т.* Экспериментальная техника в физическом металловедении. – Киев: Техніка, 1968. – 280 с.
8. *Задиранов А. Н., Катц А. М.* Теоретические основы кристаллизации металлов и сплавов: учеб. пособие. – Москва: МГИУ, 2008. – 194 с.
9. *Калинин В. Т., Хрычков В. Е., Кривошеев В. А.* О критериальной оценке эффективности модификаторов при обработке чугунов // Теория и практика металлургии. – 2004. – № 2. – С. 25–29.

## References

1. *Saburov V. P., Cherepanov A. N.* Plasma chemical synthesis of ultrafine powders and their application for the modification of metals and alloys, Moscow: Nauka, 1995 (in Russian)
2. *Kostin V. A., Golovko V. V., Grigorenko G. M.* Zbírnik naukovykh prats' NUK, 2011, No 4 (433): <http://www.jnn.nuos.edu.ua/article/viewFile/255891/23055> (in Russian).
3. *Saburov V. P., Eremin E. N., Cherepanov A. N., Minnehanov G. N.* Modification of steels and alloys dispersed inoculators, Omsk: OmSTU Publ. House, 2002 (in Russian).
4. *Pokhodnya I. K., Alter V. F., Shumikhin V. S., Razdobarin I. G.* Protsessy lit'ya, 1993, No 1: 3–8 (in Russian).
5. *Grigorenko G. M., Kostin V. A., Golovko V. V., Zhukov V. V., Zuber T. A.* Sovremennaya elektrometallurgiya, 2015, No 2: 32–41 (in Russian).
6. *Grigorenko G. M., Kostin V. A., Orlovskiy V. Yu.* Avtomaticheskaya svarka, 2008, No 3: 31–34 (in Russian).
7. *Cherepin V. T.* The experimental technique in physical metallurgy, Kiev: Tehnika, 1968 (in Russian).
8. *Zadiranov A. N., Katz A. M.* Theoretical Foundations of crystallization of metals and alloys, Moscow: MGIU, 2008 (in Russian).
9. *Kalinin V. T., Hrychikov V. E., Krivosheev V. A.* Teoriya i praktika metallurgii, 2004, No 2: 25–29 (in Russian).

*Поступило в редакцию 28.01.2016*

**Академік НАН України Г. М. Григоренко, В. А. Костін, В. В. Головкин, В. В. Жуков**

Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ

*E-mail:* valeryk05@mail.ru

## **Вплив наночастинок модифікаторів на кінетику перетворення в металі зварних швів високоміцних низьколегованих сталей**

*Досліджено структуру металу швів високоміцної низьколегованої сталі 14ХГНДЦ, у розплав якої вводилися нанопорошкові частинки різних тугоплавких сполук — оксидів, карбідів і нітридів (TiC, TiN, SiC, VC, NbC, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>). Показано ефективність використання наноксидів TiO<sub>2</sub> і ZrO<sub>2</sub>, що дало можливість підвищити механічні властивості металу зварних швів ( $\sigma_6$  — 708 і 621 МПа, KCV<sub>-20</sub> — 60 і 72,9 Дж/см<sup>2</sup>,  $\delta$  — 21 і 19%), за ра-*

хунок формування комплексу бейнітних та голчастих структур. За допомогою установки імітації термічних циклів Gleeble 3800 встановлено взаємозв'язок між температурними інтервалами перетворення, кількістю структурних складових і типом модифікуючих наночастинок.

**Ключові слова:** електродугове зварювання, злиток металу шва, нанопорошкові інокулятори, діаграма розпаду аустеніту, мікроструктура.

Academician of the NAS of Ukraine **G. M. Grigorenko, V. A. Kostin, V. V. Golovko, V. V. Zhukov**

E. O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine, Kiev

*E-mail:* valeryk05@mail.ru

### **The influence of nanoparticles of modifiers on the kinetics of transformation of high-strength low-alloy steels in metal welds**

*The structure of welds of 14KhGNDT's high-strength low-alloy steel is studied. In the melt of this steel, nanopowder particles of various refractory compounds such as oxides, nitrides, and carbides (TiC, TiN, SiC, VC, NbC, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>) were introduced. The studies have shown the efficiency of the use of nanooxides TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>, which allows us to improve the mechanical properties of the metal of welds ( $\sigma_v = 708$  and  $621$  MPa, respectively,  $KCV_{-20} = 60$  and  $72.9$  J/cm<sup>2</sup>,  $\delta = 21$  and  $19\%$ ) due to the formation of a complex of bainite and acicular structures. With the aid of a Gleeble 3800 installation imitating the thermal cycles, the relationship between the temperature intervals of the transformation, number of structural components, and type of modifying nanoparticles is established.*

**Keywords:** arc welding, weld metal ingot, nanopowder inoculators, austenite decomposition chart, microstructure.