

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ЖУКОВ ВІКТОР ВІКТОРОВИЧ

УДК 621.791.05:699

ДИСЕРТАЦІЯ

**ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ЗВАРНИХ ШВІВ СТАЛІ 14ХГНДЦ, МОДИФІКОВАНИХ
ДИСПЕРСНИМИ ЧАСТИНКАМИ КАРБІДІВ, ОКСИДІВ ТА СПОЛУК
НА ОСНОВІ ТИТАНУ**

Спеціальність 05.02.01 — «Матеріалознавство»

Галузь знань 13 — Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



/ В.В.Жуков

Науковий керівник:



Костін Валерій Анатольович
доктор технічних наук

Київ – 2021

АНОТАЦІЯ

Жуков В.В. Особливості структури та механічні властивості зварних швів сталі 14ХГНДЦ, модифікованих дисперсними частинками карбідів, оксидів та сполук на основі титану. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю «Матеріалознавство». Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, Київ, 2021р.

Дисертація присвячена встановленню закономірностей впливу модифікування дисперсними частинками оксидів, карбідів та сполук на основі титану (SiC, VC, NbC, TiC, ZrO₂, Al₂O₃, MgO, TiO₂, FeTi, TiN) на особливості структуроутворення та механічні властивості металу зварних швів високоміцної низьколегованої (ВМНЛ) сталі 14ХГНДЦ.

У першому розділі обґрунтовано проблему підвищення надійності експлуатації і забезпечення ресурсу експлуатації зварних конструкцій з ВМНЛ сталей з ферито-бейнітною і бейніто-мартенситною структурою, що використовуються в різних галузях народного господарства України. Проведено аналіз сучасних підходів до процесів формування структури зварних з'єднань ВМНЛ сталей. Проаналізовано різні механізми зміцнення, що забезпечують підвищення характеристик міцності і в'язкості металу зварних з'єднань. Відзначено, що модифікування металу зварювальної ванни дисперсними частками різних хімічних сполук є одним з найбільш перспективних засобів впливу на структуру та механічні властивості металу шву при електродуговому зварюванні.

На основі висновків першого розділу сформульовано мета роботи та завдання дослідження.

Мета роботи полягає у встановленні особливостей впливу модифікування дисперсними частинками карбідів, оксидів та сполук на основі титану на кінетику перетворення аустеніту, процеси формування вторинної

структури та механічні властивості металу зварних швів високоміцної низьколегованої сталі 14ХГНДЦ.

Завдання дослідження:

- визначити вплив модифікування дисперсними частинками на склад і морфологію неметалевих включень та фазових виділень у металі дослідних швів;
- дослідити вплив модифікування на термодинаміку перетворення аустеніту. Побудувати термодинамічні діаграми розпаду переохолодженого аустеніту металу модифікованих швів;
- дослідити вплив модифікування на хімічний склад, температуру перетворення аустеніту, мікроструктурний склад та механічні властивості металу дослідних швів;
- розробити методику оцінки впливу модифікування дисперсними частинками різних хімічних сполук на кінетику фазового перетворення металу швів;
- дослідити вплив модифікування на параметри кінетики фазового перетворення;
- запропонувати оптимальний склад модифікаторів для забезпечення необхідних механічних властивостей металу шва та провести дослідно-промислові випробування.

У **другому розділі** наведено опис використаних в дослідженні матеріалів, обладнання та методик дослідження. Для дослідження впливу модифікування на структуроутворення та механічні властивості металу зварного з'єднання ВМНЛ сталей була обрана сталь 14ХГНДЦ (0,18% С, 0,33% Si, 0,98% Mn, 1,20% Cr , 2,07% Ni, 0,22% Мо, 0,08% V, <0,018% P, <0,005% S). Введення модифікаторів проводилось з застосуванням порошкового дроту марки Св-08 (діаметр 1,6 мм, коефіцієнт заповнення 18%, загальна кількість порошку модифікатора – 0,09 мас.%). Зварювальний дріт з частинками модифікатора укладали у спеціальну канавку на попередній валик багатопрохідного зварного з'єднання. Для модифікування металу швів було обрано наступні хімічні

сполуки для виготовлення порошків модифікаторів: ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , SiC , TiC , VC , NbC , $FeTi$, TiN .

У другому розділі приведено методики фізичного матеріалознавства, що було застосовано при дослідженні мікроструктури і фазового складу металу зварних з'єднань, а також оцінки неметалевих включень: світлова, растрова, трансмісійна та Оже-мікроскопія; мікроаналіз, оптико-емісійний спектральний аналіз з індукційно-зв'язаною плазмою, методи фізичного моделювання термічного впливу на установці Gleeble-3800. Представлено методику аналізу зміни параметрів термодинаміки структурно-фазового перетворення. Для цього було запроваджено поняття максимальної інтенсивності перетворення (V_{MAX}), температури максимальної інтенсивності перетворення (T_V) та об'ємного ефекту перетворення (S) – величин, що характеризують зміну об'єму металу, що відбувається за рахунок перебудови кристалічної решітки у ході структурно-фазового перетворення.

Третій розділ роботи присвячений результатам металографічних досліджень. Приведено результати аналізу структурно-фазового складу металу модифікованих швів. За допомогою методів мікродифракційної електронної трансмісійної мікроскопії встановлено, що для зразків металу шва, модифікованого модифікаторами на основі сполук титану (як TiN та $FeTi$), фазові виділення, що близькі за складом до частинок модифікаторів, формуються у об'ємі зерна металу, тоді як для металу, що був модифікованим карбідними чи оксидними модифікаторами, такі фазові виділення формуються по границях зерен. Враховуючи форму і розподіл фазових виділень, які за складом схожі з складом частинок модифікаторів встановлено, що частинки модифікаторів розчиняються у рідкометалевій ванні та виділяються з пересиченого розчину у вигляді окремих фаз та неметалевих включень.

Встановлено, що для зразків металу, модифікованого дисперсними частинками на основі сполук титану, спостерігається підвищена щільність дислокацій поблизу границь зерен ($2\div 3 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ при модифікуванні TiN та

10^{11} см^{-2} при модифікуванні FeTi), що призводить до зниження тріщиностійкості металу.

У третьому розділі приведено результати, щодо впливу модифікування на склад та розподіл неметалевих включень у металі зварних з'єднань. Встановлено, що модифікування призводить до укрупнення неметалевих включень у металі зварного шва. Встановлено, що модифікування сполуками на основі титану, призводить до формування переважно складних за морфологією неметалевих включень, на поверхні яких присутні області, збагачені титаном.

У четвертому розділі, в рамках аналізу впливу на температурні параметри структурно-фазового перетворення металу зварних швів ВМНЛ сталей, приведено термодинамічні діаграми (ТКД) розпаду переохолодженого аустеніту. Окрім критичних температур перетворення на ТКД, приведено значення параметру T_V . Проведено оцінку взаємозв'язку температур початку (БП) та закінчення (БЗ) бейнітного перетворення зі значеннями T_V та значеннями мікротвердості металу (HV1). Для цього був розрахований коефіцієнт кореляції Пірсона – r_{xy} , що визначає ступінь лінійної залежності між двома змінними. Встановлена можливість використання T_V як універсального температурного параметру перетворення, який буде контрастно характеризувати вплив модифікування на зміни температурних умов перетворення та структурно-фазового складу.

П'ятий розділ роботи присвячений дослідженню механізму впливу модифікування дисперсними частинками на механічні властивості металу зварних швів. Відзначено, що частинки модифікаторів можуть розчинятись у металі шву, змінюючи хімічний склад твердого розчину. Разом з тим, частинки модифікаторів можуть виділятися з пересиченого твердого розчину у вигляді окремих неметалевих включень, чи на поверхні інших, більш тугоплавких неметалевих включень. Для визначення вирішального впливу зміни хімічного складу, чи наявності неметалевих включень на структуроутворення та механічні властивості запропоновано підхід, що полягає у порівнянні залежностей чисельних виразів хімічного складу, температур перетворення

аустеніту, структурно-фазового складу та механічних властивостей, а також у порівнянні залежностей кінетичних параметрів перетворення $-V_{MAX}$, T_V та S .

Також було встановлено, що для карбідних модифікаторів найвпливовішим чинником формування вторинної мікроструктури являється зміна хімічного складу металу в наслідок розчинення частинок модифікаторів. Водночас, для оксидних модифікаторів та модифікаторів на основі сполук титану основними чинниками, що впливають на структуроутворення (на фоні зміни хімічного складу металу внаслідок розчинення частинок модифікаторів), є зміна розподілу і складу фазових виділень та неметалевих включень в модифікованому металі шва.

В підсумку проведеної роботи, для промислового застосування з ціллю підвищення необхідних механічних характеристик металу зварних швів високоміцних низьколегованих сталей, рекомендовано використання оксидних дисперсних сполук у якості модифікаторів.

Шостий розділ роботи присвячений дослідно-промисловій перевірці результатів дослідження на ПрАТ НКМЗ. Для перевірки можливості застосування технології модифікування зварного шва було обрано сталі марок А514 та 16ХГМФТР та виконані зварні з'єднання з застосуванням зварювальних дротів вітчизняних та зарубіжних марок (Св-08Г2С, Св-10ХН2ГСМФТЮ, BÖHLER NiCrMo 2.5 та BÖHLER X 70), а також з застосуванням експериментальних порошкових дротів з дисперсними модифікаторами (0,5 % Al_2O_3 та 0,5 % TiO_2).

На основі дослідно-промислової перевірки результатів дослідження, що було проведено на ПрАТ НКМЗ, були підтвержені основні висновки щодо можливості застосування модифікування металу зварювального шва в умовах реального промислового виробництва. Використання більш дешевих вітчизняних зварювальних дротів з дисперсними модифікаторами дозволяє забезпечити необхідний рівень механічних властивостей металу зварного з'єднання ВМНЛ сталей.

В результаті проведених досліджень отримані наступні результати, що мають наукову новизну і практичну цінність.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. **Вперше** шляхом вдосконалення методики аналізу дилатометричних даних за рахунок визначення кінетичних параметрів: температури максимальної інтенсивності, величин максимальної інтенсивності та об'ємного ефекту перетворення встановлено, що модифікування зварних швів ВМНЛ сталей дисперсними частинками впливає на кінетику перетворення аустеніту.

2. **Вперше** визначено механізм впливу різних типів модифікаторів на кінетику структуроутворення металу зварних швів: карбідні модифікатори впливають на кінетику перетворення та формування вторинної кристалічної структури через розчинення і зміну складу твердого розчину, а оксидні модифікатори та модифікатори на основі сполук титану, розчиняючись, виділяються на поверхні неметалевих включень, а також у вигляді фазових виділень, які впливають на структуроутворення і механічних властивостей модифікованого металу зварного шва.

3. **Вперше** встановлено, що склад неметалевих включень (оксидні чи на основі сполук титану), характер їх розташування відносно границь зерен (поблизу границі чи всередині зерна) та величина градієнту щільності дислокації поблизу включення впливають на кінетику фазового перетворення та механічні властивості, а саме, неметалеві включення на основі сполук титану утворюються всередині зерна металу з щільністю дислокацій 10^{10} – 10^{11} см⁻² навколо включення, підвищують значення міцності металу і знижують тріщиностійкість, а оксидні неметалеві включення утворюються поблизу границь зерен металу з щільністю дислокацій 10^8 – 10^9 см⁻² навколо включень і підвищують значення пластичності та ударної в'язкості металу.

Практичне значення отриманих результатів.

1. На основі результатів роботи для промислового застосування з ціллю підвищення необхідних механічних характеристик металу зварних швів

високоміцних низьколегованих сталей рекомендовано використання оксидних дисперсних сполук у якості модифікаторів.

2. На основі дослідно-промислової перевірки результатів дослідження, що було проведено на ПрАТ НКМЗ, підтверджено можливості застосування модифікування оксидними дисперсними сполуками металу зварювального шва в умовах реального промислового виробництва. Використання більш дешевих вітчизняних зварювальних матеріалів дозволяє забезпечити необхідний рівень механічних властивостей металу зварного з'єднання.

3. Запропонована методика визначення критичних температур фазових перетворень з використанням поліномів 5-го ступеню, дозволила знизити похибку у визначенні температур перетворення (до ± 1 °C), а також проводити визначення критичних температур перетворення у машинному (автономному) режимі.

4. Створена методика була застосована для надійного визначення температур фазових перетворень у інших сталях та сплавах. Наукові положення в основі методики можуть бути використані у навчальному процесі студентів-матеріалознавців.

Ключеві слова: високоміцні низьколеговані сталі, термодинамічні діаграми розпаду аустеніту, структурно фазове перетворення, зварювальний шов, кінетичні параметри структурно-фазового перетворення.

ABSTRACT

Zhukov V.V. Features of structure and mechanical properties of 14KhGNDC welded joints modified with dispersed particles of carbides, oxides and titanium-based compounds. – On the rights of the manuscript.

This thesis for a scientific degree of Candidate of Technical Sciences in specialty 05.02.01. – Material Science. – E.O.Paton Electric welding Institute of the National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, 2021.

The dissertation is devoted to the establishment of regularities of influence of modification by dispersed particles of oxides, carbides and compounds on the basis of

titanium (SiC, VC, NbC, TiC, ZrO₂, Al₂O₃, MgO, TiO₂, FeTi, TiN) on features of structure and mechanical properties of metal of welded joints of high strength low alloy (HSLA) steel 14KhGNDC.

The first section substantiates the issue of increasing the reliability of operation and ensuring the service life of welded structures with HSLA steels with ferritic-bainitic and bainitic-martensitic structure used in various sectors of the economy of Ukraine. The analysis of modern approaches to the processes of forming the structure of welded joints of HSLA steels is carried out. The analysis of modern approaches to the processes of forming the structure of welded joints of HSLA steels is presented. Various strengthening mechanisms providing increase of characteristics of strength and ductility of welded metal were analyzed. It is noted that the modification of the weld metal with dispersed particles of various chemical compounds is one of the most promising means of influencing the structure and mechanical properties of the weld metal during electric arc welding.

Based on the conclusions made in the first section, the purpose and the objectives of the study are formulated.

The purpose of this work is to establish the features of the influence of modification by dispersed particles of carbides, oxides and compounds based on titanium on the kinetics of austenite transformation, processes of secondary structure formation and mechanical properties of weld metal of high strength low alloy steel 14KhGNDC.

Objectives of the study:

- to determine the effect of modification by dispersed particles on the composition and morphology of non-metallic inclusions and phases of the metal of the welds;
- to investigate the effect of modification on the thermokinetics of austenite transformation. Plot CCT diagrams of metal of welded joints;
- to investigate the effect of modification on the chemical composition, austenite transformation temperature, microstructural composition and mechanical properties of the metal of the welds;

- to develop a method for evaluating the effect of modification by dispersed particles of various chemical compounds on the kinetics of phase transformation of weld metal;
- to investigate the effect of modification on the parameters of the kinetics of phase transformation;
- to offer the optimal composition of modifiers to ensure the necessary mechanical properties of the weld metal and to conduct experimental and industrial tests.

The second section describes the materials, equipment, and research methods used in the study. To study the effect of modification on the structure and mechanical properties of the metal of the welded joint HSLA steels was selected steel 14KhGNDC (0,18% C, 0,33% Si, 0,98% Mn, 1,20% Cr , 2,07% Ni, 0,22% Mo, 0,08% V, <0,018% P, <0,005% S). The injection of modifiers was made using welding wire brand Sv-08 (diameter 1.6 mm, filling factor 18%, the total amount of powder modifier - 0.09 wt.%). The welding wire with the modifier particles was placed in a special groove on the previous weld of the multi-pass weld. To modify the weld metal, the following chemical compounds were selected for the manufacture of modifier powders: ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , SiC, TiC, VC, NbC, FeTi, TiN.

The second section presents the methods of physical materials science, which was used in the study of the microstructure, phase composition of the metal of welded joints and non-metallic inclusions: optical, scanning electron, transmission electron and Auger electron microscopies; microanalysis, optical emission spectral analysis with induction-coupled plasma, methods of physical modeling of thermal influence on the Gleeble-3800 unit. The method of analysis of changes in the parameters of thermokinetics of structural-phase transformation is presented. For this purpose, the concepts of maximum intensity of structural-phase transformation (V_{MAX}), temperature of maximum intensity of structural-phase transformation (T_V) and volume effect of structural-phase transformation (S) were introduced – values that characterize the change in the volume of the metal, which occurs due to the rearrangement of the crystal lattice during the structural-phase transformation.

The third section is devoted to the results of metallographic research. The results of the analysis of the structural-phase composition of the metal of modified welds are presented. Using the methods of microdiffraction electron transmission microscopy established that for weld metal samples modified with modifiers based on titanium compounds (such as TiN and FeTi), separate phases similar in composition to the modifier particles are formed inside the metal grains, whereas for a metal that has been modified with carbide or oxide modifiers, such separate phases are formed at the grain boundaries. Given the shape and distribution of separate phases, which are similar in composition to the composition of modifier particles, it was found that modifier particles dissolve in a liquid metal bath and are released from the supersaturated solution in the form of separate phases and non-metallic inclusions.

It was found that for samples of metal modified with dispersed particles based on titanium compounds, there is an increased density of dislocations near the grain boundaries ($2\div 3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ for TiN and 10^{11} cm^{-2} for FeTi). which leads to a decrease in the crack resistance of the metal.

The third section presents the results on the effect of modification on the composition and distribution of non-metallic inclusions in the metal of welded joints. It is established that the modification leads to the enlargement of non-metallic inclusions in the weld metal. It was found that the modification of titanium-based compounds leads to the formation of mostly complex morphologically non-metallic inclusions, on the surface of which there are areas enriched in titanium.

In **the fourth section**, within the analysis of the influence on the temperature parameters of the structural-phase transformation of the weld metal of HSLA steels, the continuous cooling transformation (CCT) phase diagrams were shown. In addition to the critical transformation temperatures on CCT diagrams the value of the T_V parameter is shown. The relationship between the start (B_s) and the finish (B_f) temperatures of bainite transformation with T_V values and metal microhardness values (HV1) was estimated. To do this, we calculated the Pearson correlation coefficient - r_{xy} , is a measure of linear correlation between two sets of data. The possibility of using T_V as a universal temperature parameter of transformation, which

will contrast the influence of modification on changes in temperature conditions of transformation and structural-phase composition, is established.

The fifth section is devoted to the study of the mechanism of influence of modification by dispersed particles on the mechanical properties of weld metal. It is noted that the modifier particles can dissolve in the weld metal, changing the chemical composition of the solid solution. However, the modifier particles can be formed from the supersaturated solid solution in the form of individual non-metallic inclusions, or on the surface of other, more refractory non-metallic inclusions. To determine the decisive influence of changes in the chemical composition or the presence of non-metallic inclusions on the structure and mechanical properties of the weld metal, an approach is proposed. Approach, which consists in comparing the dependences of numerical expressions of chemical composition, transformation temperatures of austenite, structural-phase composition and mechanical properties, as well as in comparing the dependences of kinetic parameters of transformation - V_{MAX} , T_V and S .

It was also found that for carbide modifiers the most influential factor in the formation of the secondary microstructure is the change in the chemical composition of the metal due to the dissolution of the modifier particles. At the same time, for oxide modifiers and modifiers based on titanium compounds, the main factors influencing the formation (against the background of changes in the chemical composition of the metal due to dissolution of modifier particles) are changes in the distribution and composition of separate phases and nonmetallic inclusions in the modified weld metal.

As a result of this work, for industrial use in order to improve the required mechanical properties of the weld metal of high-strength low-alloy steels, it is recommended to use oxide dispersed compounds as modifiers.

The sixth section of the work is devoted to research and industrial verification of research results at PJSC NKMZ. To verify the possibility of using the technology of modification of the weld, steel grades A514 and 16KhGMFTR were selected and welded joints with the use of welding wires of domestic and foreign brands (Sv-

08G2S, Sv-10KhN2GCMFTYu, BÖHLER NiCrMo 2.5, BOHLER X 70 and experimental welding wires with disperse modifiers (0,5% Al₂O₃ and 0,5% TiO₂) were made.

Based on the experimental-industrial verification of the results of the study conducted at PJSC NKMZ, the main conclusions about the possibility of using the modification of the weld metal in the conditions of real industrial production were confirmed. The use of cheaper domestic welding wires with disperse modifiers allows to provide the required level of mechanical properties of the welded metal of HSLA steels.

As a result of the conducted investigations, the following results were obtained, which **have scientific novelty and practical value.**

Scientific novelty of the obtained results.

- 1. For the first time**, by improving the method of analysis of dilatometric data by determining the kinetic parameters: maximum intensity temperature, maximum intensity values and volumetric conversion effect, **it was found that modification of welds of HSLA steels with dispersed particles affects the kinetics of austenite transformation.**
- 2. For the first time the mechanism of influence of different types of modifiers on the kinetics of structure formation of weld metal is determined:** carbide modifiers affect the kinetics of transformation and formation of the secondary crystal structure of the metal through dissolution and change in the composition of the solid solution, but oxide modifiers and modifiers based on titanium compounds, dissolving, are formed on the surface of non-metallic inclusions, as well as in the form of separate phases, which affect the structure and mechanical properties of the modified weld metal.
- 3. For the first time it was found that the composition of non-metallic inclusions (oxide or titanium compounds), the nature of their location relative to grain boundaries (near the boundary or inside the grain) and the value of the dislocation density gradient near the inclusion affect the phase transformation kinetics and mechanical properties,** namely, non-metallic inclusions based on titanium compounds are formed inside the metal grain with a dislocation density of 10^{10} –

10^{11} cm^{-2} around the inclusion, increase the strength of the metal and reduce crack resistance, and oxide non-metallic inclusions are formed near the grain boundaries of the metal with a dislocation density of $10^8\text{--}10^9 \text{ cm}^{-2}$ around the inclusions and increase the plasticity and toughness of the metal.

Practical value of the obtained results.

1. Based on the results of work for industrial applications in order to increase the required mechanical properties of the weld metal of high-strength low-alloy steels, it is recommended to use oxide dispersed compounds as modifiers.
2. On the basis of experimental and industrial verification of the results of the study, which was conducted at PJSC NKMZ, confirmed the possibility of using modification of oxide dispersed compounds of the weld metal in real industrial production. The use of cheaper domestic welding wires with disperse modifiers allows to provide the required level of mechanical properties of the welded metal of HSLA steels.
3. The proposed method for determining the critical temperatures of phase transformations using polynomials of the 5th degree, allowed to reduce the error in determining the transformation temperatures (up to $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$), as well as to determine the critical transformation temperatures in machine (autonomous) mode.
4. The developed technique was used to reliably determine the temperatures of phase transformations in other steels and alloys. Scientific provisions based on the methodology can be used in the educational process of students of materials science.

Keywords: high strength low alloy steels, CCT diagrams, phase transformation, welded joints, kinetic parameters of phase transformation.

СПИСОК РОБІТ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**В ЯКИХ ОПУБЛІКОВАНІ ОСНОВНІ НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ:**

1. Grigorenko G. M., Markashova L. I., Golovko V. V., Berdnikova E. N., Alekseenko T. A., **Zhukov V. V.** Influence of Titanium-Containing Inoculants on the Structure of Metal in the Welds of High-Strength Low-Alloy Steels. *Materials Science*. 2020. Vol.56. P.195–202.
2. Головка В.В., Єрмоленко Д.Ю., Степанюк С.М., **Жуков В.В.**, Костін В.А. Вплив введення тугоплавких часток до зварювальної ванни на структуру та властивості металу швів. *Автоматическая сварка*. 2020. №8. С.9-15.
3. Kostin V., Berdnikova O., **Zukov V.**, Grigorenko G. Increase of Mechanical Properties of Weld Metal of High-Strength Low-Alloy Steels. In: *Pogrebnyak A., Bondar O. (eds) Microstructure and Properties of Micro- and Nanoscale Materials, Films, and Coatings (NAP 2019)*. Springer Proceedings in Physics, Singapore. 2020. Vol 240. P.307-315.
4. Grigorenko G.M., Golovko V.V., Kostin V.A., **Zhukov V.V.** Influence nano particles on the structure and properties of welded metals of HSLA steels. *Biuletyn Instytutu Spawalnictwa*. 2016. Vol.6. P.64-69.
5. Григоренко Г.М., В.А. Костин, В.В. Головка, **В.В. Жуков**. Влияние наночастиц модификаторов на кинетику превращения в металле сварных швов высокопрочных низколегированных сталей. *Доповіді Національної академії наук України*. 2016. №7. С.70-77.
6. Григоренко Г.М., Костин В.А., Головка В.В., **Жуков В.В.**, Зубер Т.А. Влияние нанопорошковых инокуляторов на структуру и свойства литого металла высокопрочных низколегированных сталей. *Современная электрометаллургия*. 2015. №2. С.32-41.
7. Рыбаков А.А., Филипчук Т.Н., Костин В.А., **Жуков В.В.** Влияние химического состава микролегированной стали и скорости охлаждения металла ЗТВ сварных соединений труб на его структуру и ударную вязкость. *Автоматическая сварка*. 2013. №9. С.10-18.

8. Костин В.А., Григоренко Г.М., **Жуков В.В.**, Филипчук Т.Н. Физическое моделирование структурных превращений в металле зоны термического влияния трубных сталей с ферритобейнитной структурой. *Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування*. 2011. №3. С.36–44.
9. Головки В. В., Костин В. А., **Жуков В. В.**, Прибитько И. А. Влияние легирования марганцем и титаном на особенности распада аустенита в металле низколегированных швов. *Вісник Чернігівського державного технологічного університету*. 2010. №45. С.125–133.
10. Головки В.В., Григоренко Г.М., Костин В.А., Васильев В.Г., **Жуков В.В.** Влияние формирования низкотемпературных морфологических форм феррита в микроструктуре сварных швов на их механические свойства. *Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування*. 2010. №4. С.49-57.

які засвідчують апробацію матеріалів дисертації на конференціях:

11. Berdnikova O., Hryhorenko G., Holovko V., Yermolenko D., Kushnaryova O., **Zukov V.** Features of Bainite Structure in the Low-Alloy Steel Weld Metal with Dispersed Inoculants Modification. Proc. of the 2019 IEEE 9th International Conference on *Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2019)*, Odessa, 15-20 September, 2019. Sumu:SumDU, 2019. P.291-294.
12. Костин В.А., Григоренко Г.М., **Жуков В.В.** Модифицирование структуры сварных швов высокопрочных низколегированных сталей наночастицами тугоплавких металлов. XXVI Международная научно-практическая конференция «*Стародубовские чтения - 2016*», Днепропетровск, 19-20 апреля, 2016 г. «*Стародубовские чтения - 2016. Строительство. Материаловедение. Машиностроение*», Сборник научных трудов, №90, Дніпропетровськ, «Літограф», 2016. С.93-98.
13. Костін В.А., **Жуков В.В.**, Зубер Т.О. Вплив нанопорошкових оксидних інокуляторів на структуру та властивості металу зварних швів вмл сталей. Восьма міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих

- вчених – *“Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп’ютерного конструювання матеріалів.”* Київ, Україна, 23-24 квітня, 2015р. Київ, 2015р. С.31
14. **Жуков В.В.** Особенности управления температурой при испытаниях на комплексе термомодеформационного моделирования GLEEBLE-3800. Матеріали VI Всеукраїнської науково-технічної конференції молодих учених та спеціалістів *«Зварювання та суміжні технології»*. Київ, Україна, 25-27 травня, 2011р. Київ, 2011р. С.184
15. Костин В.А., Григоренко Г.М., **Жуков В.В.** Математическое моделирование структурных превращений в сварных швах высокопрочных сталей с использованием комплекса Gleeble 3800. *Математическое моделирование и информационные технологии в сварке и родственных процессах: Сб. докл. пятой междунар. конф., Кацивели, Крым, Украина, Май 25 – 28, 2010г. Киев, 2010г. С.77-84.*
16. Григоренко С.Г., Орловский В.Ю., **Жуков В.В.** Разработка методики дилатометрического анализа на комплексе GLEEBLE-3800. Матеріали V Всеукраїнської науково-технічної конференції молодих учених та спеціалістів *«Зварювання та суміжні технології»*. Київ, Україна 27-29 травня, 2009р. Київ, 2009р. С.191.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	22
ВСТУП.....	23
РОЗДІЛ 1. Закономірності формування структури зварних з'єднань високоміцних низьколегованих сталей.....	29
1.1 Основні тенденції розробки нових високоміцних низьколегованих сталей.....	29
1.2 Механізми зміцнення ВМЛН сталей.....	32
1.2.1 Термомеханічна обробка.....	34
1.2.2 Вплив хімічного складу.....	36
1.2.3 Модифікування металу ВМНЛ сталей.....	41
1.3 Вплив мікроструктури на механічні властивості зварних з'єднань ВМНЛ сталей.....	42
1.3.1 Формування мікроструктури ВМНЛ сталей, що зварюються.....	42
1.3.2 Методи підвищення механічних властивостей зварних з'єднань..	45
Висновки до Розділу 1, мета роботи та завдання дослідження.....	55
РОЗДІЛ 2. Матеріали та методики досліджень.....	58
2.1 Матеріали дослідження.....	58
2.2 Оптична металографія.....	60
2.3 Електронна мікроскопія.....	62
2.4 Рентгеноструктурний фазовий аналіз.....	64
2.5 Рентгеноспектральний мікроаналіз.....	64
2.6 Термічні випробування на установці Gleeble 3800.....	65
2.6.1 Моделювання термічного впливу зварювання.....	65
2.6.2 Аналіз дилатометричних даних.....	67
Висновки до Розділу 2.....	73

РОЗДІЛ 3. Вплив модифікування на формування вторинної кристалічної структури зварних з'єднань ВМНЛ сталей.....	75
3.1 Результаті дослідження кристалічної мікроструктури металу модифікованих зварних швів із застосуванням методів оптичної металографії.....	75
3.2 Результаті дослідження тонкої мікроструктури металу модифікованих зварних швів з застосуванням методів мікродифракційної електронної трансмісійної мікроскопії.....	79
3.2.1 Особливості тонкої мікроструктуру металу шву без модифікування.....	79
3.2.2 Особливості тонкої мікроструктуру металу шву металу шву, що модифіковано частинками FeTi.....	83
3.2.3 Особливості тонкої мікроструктуру металу шву металу шву, що модифіковано частинками TiN.....	86
3.2.4 Особливості тонкої мікроструктуру металу шву металу шву, що модифіковано частинками SiC.....	90
3.2.5 Особливості тонкої мікроструктуру металу шву металу шву, що модифіковано частинками TiC.....	93
3.2.6 Особливості тонкої мікроструктуру металу шву металу шву, що модифіковано частинками ZrO ₂	96
3.2.7 Узагальнення впливу модифікування на параметри тонкої мікроструктури модифікованих швів.....	99
3.2.8 Аналітична оцінка вкладу структурно-фазових факторів і параметрів в зміну рівня міцності металу шву.....	102
3.3 Вплив модифікування на склад та розподіл неметалевих включень у металі швів ВМНЛ сталі.....	105
3.3.1 Вплив модифікування на розподіл неметалевих включень за розміром в металі швів.....	105
3.3.2 Вплив модифікування на склад та морфологію неметалевих включень.....	111

	20
Висновки до Розділу 3.....	118
РОЗДІЛ 4. Вплив модифікування на температурні параметри структурно-фазового перетворення металу зварних швів ВМНЛ сталей.....	120
4.1 Термокінетика структурно-фазового перетворення металу без модифікування.....	120
4.2 Термокінетика структурно-фазового перетворення металу модифікованого ZrO_2	123
4.3 Термокінетика структурно-фазового перетворення металу модифікованого TiO_2	126
4.4 Термокінетика структурно-фазового перетворення металу модифікованого Al_2O_3	129
4.5 Термокінетика структурно-фазового перетворення металу модифікованого MgO	131
4.6 Термокінетика структурно-фазового перетворення металу модифікованого TiC	134
4.7 Термокінетика структурно-фазового перетворення металу модифікованого SiC	136
4.8 Термокінетика структурно-фазового перетворення металу модифікованого NbC	139
4.9 Термокінетика структурно-фазового перетворення металу модифікованого TiN	141
4.10 Взаємозв'язок критичних температур перетворення з температурою максимальної інтенсивності перетворення.....	144
Висновки до Розділу 4.....	145
РОЗДІЛ 5. Дослідження механізму впливу модифікування дисперсними частинками на механічні властивості металу зварних швів.....	147
5.1 Вихідні параметри для порівняння.....	149
5.1.1 Хімічний склад металу швів.....	149

5.1.2 Температура перетворення аустеніту металу дослідних швів.....	150
5.1.3 Структурно-фазовий склад металу дослідних швів.....	151
5.1.4 Механічні властивості металу модифікованих швів.....	153
5.2 Вплив хімічного складу.....	154
5.3 Вплив температури перетворення.....	156
5.4 Вплив мікроструктурного складу.....	158
5.5 Вплив модифікування на кінетику структурно-фазового перетворення.....	159
5.6 Рекомендації по вибору типу модифікаторів.....	162
Висновки до Розділу 5.....	164
РОЗДІЛ 6. Дослідно-промислова перевірка результатів досліджень на ПрАТ НКМЗ.....	166
Висновки до Розділу 6.....	169
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	170
Використана література.....	172

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВМНЛ сталь – високоміцна низьколегована сталь;

НВ – неметалеві включення;

ТКД – термодіаграма розпаду переохолодженого аустеніту;

Ф – ферит;

Б – бейніт;

М – мартенсит;

ГФ – голчастий ферит;

БВ – бейніт верхній;

БН – бейніт нижній;

ФВ – ферит Відманштеттена;

ЗГФ – ферит по границям зерен;

ВЗФ – ферит всередині зерна;

Фн – ферит з неупорядкованою другою фазою;

Фу – ферит з упорядкованою другою фазою;

НВ1 – значення мікротвердості при навантаженні 1 кг, МПа;

НВ0,1 – значення мікротвердості при навантаженні 0,1 кг, МПа;

$W_{6/5}$ – швидкість охолодження в інтервалі температур 600-500 °С, °С/с;

Бп, Бз – відповідно температури початку та закінчення бейнітного перетворення, °С;

Мп, Мз – відповідно температури початку та закінчення мартенситного перетворення, °С;

Ф/Б – відношення загальної кількості феритної фази до загальної кількості бейнітної фази;

V_{MAX} – максимальне значення інтенсивності структурно-фазового перетворення, мкм/°С;

T_V – температура максимальної інтенсивності структурно-фазового перетворення, °С;

S – величина об'ємного ефекту структурно-фазового перетворення, мкм;

r_{xy} – коефіцієнт кореляції Пірсона.

ВСТУП

Актуальність теми. В даний час завдання підвищення надійності і працездатності будівельних конструкцій широкого призначення визначається, в основному, надійністю їх зварних з'єднань. Широке застосування в трубо- і газопровідному транспорті, будівництві, машинобудуванні високоміцних низьколегованих (ВМНЛ) сталей, обумовлено відносно низькою собівартістю витрат на їх виробництво при високих показниках механічних властивостей. У зв'язку з розробкою і використанням в промисловості ВМНЛ сталей з рівнем міцності 600 ... 700 ... 800 МПа (сталі Х60, Х70, Х80) виникла проблема, пов'язана зі зниженням показників в'язкості металу зварних швів при підвищенні показників міцності. Рішення проблеми зниження властивостей зварних з'єднань ВМНЛ сталей можна досягти шляхом цілеспрямованого управління процесами кристалізації рідкого металу, процесами структурно-фазового перетворення у твердому металі, параметрами зерен структури, неметалевих включень і фазових виділень. Одним з перспективних способів управління процесами структуроутворення є модифікування литого металу. Вплив модифікування добре відомий для великої металургії, але можливості його застосування для мікрометалургії зварювальних процесів та вплив модифікування на особливості структуроутворення, кінетику розвитку фазових перетворень, механізми впливу дисперсних фаз та неметалевих включень на структуру та механічні властивості металу зварних з'єднань ВМНЛ сталей, вивчено ще не достатньо повно, що й обумовлює актуальність проведення даної дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася у відділі фізико-хімічних методів дослідження матеріалів Інституту електрозварювання ім. Є. О. Патона за темами відомчого плану НАН України, в яких автор приймав участь у якості виконавця: «Інструментальними методами фізичного металознавства і аналітичної хімії дослідити розподіл і концентрацію легуючих елементів, домішок та газів, особливості структури і структурних перетворень та кінетику утворення нових фаз в зварних швах, зоні

термічного впливу і газотермічних покриттях» (№ ДР 0110U02877, 2010-2012pp.); «Дослідити особливості структури та фазові перетворення в металевих матеріалах і зварних з'єднаннях в залежності від зварювальних циклів, з використанням системи імітації термодформаційного стану, та оцінити їх зварюваність» (№ ДР 0107U002282, 2007-2011pp.); «Дослідити структурні перетворення у зварних з'єднаннях високоміцних сталей в залежності від зовнішнього навантаження при нагріві по зварювальному циклу та розробити математичні моделі» (№ ДР 0112U001513, 2012-2016pp.); «Вивчення особливостей фізико-хімічних процесів взаємодії фаз і структуроутворення в нерівноважних термодинамічних умовах при формуванні зливків, зварних з'єднань та покриттів на поверхні виробів зі сталей та металевих сплавів» (№ ДР 0115U006678, 2016-2018pp.).

Метою роботи було встановити особливості впливу модифікування дисперсними частинками карбідів, оксидів та сполук на основі титану на кінетику перетворення аустеніту, процеси формування вторинної структури та механічні властивості металу зварних швів високоміцної низьколегованої сталі 14ХГНДЦ.

Завдання дослідження:

- визначити вплив модифікування дисперсними частинками на склад і морфологію неметалевих включень та фазових виділень у металі дослідних швів;
- дослідити вплив модифікування на термодинаміку перетворення аустеніту. Побудувати термодинамічні діаграми розпаду переохолодженого аустеніту металу модифікованих швів;
- дослідити вплив модифікування на хімічний склад, температуру перетворення аустеніту, мікроструктурний склад та механічні властивості металу дослідних швів;
- розробити методику оцінки впливу модифікування дисперсними частинками різних хімічних сполук на кінетику фазового перетворення металу швів;

- дослідити вплив модифікування на параметри кінетики фазового перетворення;
- запропонувати оптимальний склад модифікаторів для забезпечення необхідних механічних властивостей металу шва та провести дослідно-промислові випробування.

Об'єктом досліджень є процес структуроутворення металу зварного шва високоміцних низьколегованих сталей в результаті модифікування дисперсними частинками карбідів, оксидів та сполук на основі титану.

Предметом досліджень є закономірності значень кінетичних параметрів фазового перетворення; закономірності вплив неметалевих включень та фазових виділень на процес розпаду переохолодженого аустеніту; закономірності параметрів хімічного складу, температурних умов перетворення аустеніту, структурно-фазового складу та механічних властивостей металу модифікованих швів високоміцних низьколегованих сталей.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань і отримання основних результатів роботи використовували методи світлової, растрової, трансмісійної та Оже- мікроскопії; мікроаналіз, оптико-емісійний спектральний аналіз з індукційно-зв'язаною плазмою, методи фізичного моделювання термічного впливу на установці Gleeble-3800 та методи аналізу зміни термокінетики.

Наукова новизна отриманих результатів полягає наступному:

1. **Вперше** шляхом вдосконалення методики аналізу дилатометричних даних за рахунок визначення кінетичних параметрів: температури максимальної інтенсивності, величин максимальної інтенсивності та об'ємного ефекту перетворення **встановлено, що модифікування зварних швів ВМНЛ сталей дисперсними частинками впливає на кінетику перетворення аустеніту;**

2. **Вперше визначено механізм впливу різних типів модифікаторів на кінетику структуроутворення металу зварних швів: карбідні модифікатори впливають на кінетику перетворення та формування вторинної кристалічної**

структури через розчинення і зміну складу твердого розчину, а оксидні модифікатори та модифікатори на основі сполук титану, розчиняючись, виділяються на поверхні неметалевих включень, а також у вигляді фазових виділень, які впливають на структуроутворення і механічних властивостей модифікованого металу зварного шва;

3. Вперше встановлено, що склад неметалевих включень (оксидні чи на основі сполук титану), характер їх розташування відносно границь зерен (поблизу границі чи всередині зерна) та величина градієнту щільності дислокації поблизу включення впливають на кінетику фазового перетворення та механічні властивості, а саме, неметалеві включення на основі сполук титану утворюються всередині зерна металу з щільністю дислокацій 10^{10} – 10^{11} см⁻² навколо включення, підвищують значення міцності металу і знижують тріщиностійкість, а оксидні неметалеві включення утворюються поблизу границь зерен металу з щільністю дислокацій 10^8 – 10^9 см⁻² навколо включень і підвищують значення пластичності та ударної в'язкості металу.

Практичне значення отриманих результатів.

1. На основі результатів роботи для промислового застосування з ціллю підвищення необхідних механічних характеристик металу зварних швів високоміцних низьколегованих сталей рекомендовано використання оксидних дисперсних сполук у якості модифікаторів.

2. На основі дослідно-промислової перевірки результатів дослідження, що було проведено на ПрАТ НКМЗ, підтверджено можливості застосування модифікування оксидними дисперсними сполуками металу зварювального шва в умовах реального промислового виробництва. Використання більш дешевих вітчизняних зварювальних матеріалів дозволяє забезпечити необхідний рівень механічних властивостей металу зварного з'єднання.

3. Запропонована методика визначення критичних температур фазових перетворень з використанням поліномів 5-го ступеню, дозволила знизити похибку у визначенні температур перетворення (до $\pm 1^\circ\text{C}$), а також проводити

визначення критичних температур перетворення у машинному (автономному) режимі.

4. Створена методика була застосована для надійного визначення температур фазових перетворень у інших сталях та сплавах. Наукові положення в основі методики можуть бути використані у навчальному процесі студентів-матеріалознавців.

Особистий внесок здобувача. Дисертація є результатом експериментальних і теоретичних досліджень, виконаних автором самостійно або в співавторстві, при особистій участі автора в формулюванні мети і завдань дослідження. Спільно з науковим керівником були уточнено наукові положення і загальні висновки дисертаційної роботи. Безпосередньо автором була сформульована мета і розроблена програма досліджень. Дослідження структури, фазового складу металу зварних з'єднань ВМНЛ сталей, кількості і розподілу неметалевих включень, фізичне моделювання фазових перетворень в зварних швах проводилися безпосередньо автором. Узагальнення отриманих результатів, написання наукових статей відбувалося як самостійно, так і в співавторстві з іншими дослідниками.

Наукові і практичні результати дисертаційної роботи, які виносяться на захист, отримані автором самостійно, або в співавторстві відповідно до публікацій, наведених в авторефераті, в яких автору належать: підбір, аналіз і узагальнення літературних даних [1, 2, 4-7, 12-16]; постановка задачі, планування експерименту, розробка методик, аналіз і узагальнення результатів досліджень структури, фазового складу, хімічної і структурної неоднорідності в зварних з'єднаннях [3, 8, 9]; виявлення ролі дисперсних модифікаторів в формуванні структури металу швів ВМНЛ сталей [10, 11]; дослідження впливу різних чинників на формування структури в металі зварних швів [2, 5, 8, 9]; дослідження особливостей впливу типу модифікаторів на характер структурних перетворень [12].

Апробація результатів дисертації. Матеріали, що складають основний зміст роботи, доповідалися і обговорювалися на наукових конференціях і

семінарах, в тому числі на: V міжнародній конференції «Математичне моделювання та інформаційні технології у зварюванні та споріднених процесах» (Україна, Кацивелі, Крим, 25 - 28 травня 2010 р.); VI Всеукраїнській науково-технічній конференції молодих вчених і спеціалістів «Зварювання та споріднені технології» (Україна, Київ, 2011р.); 6 міжнародної конференції «Математичне моделювання та інформаційні технології у зварюванні та споріднених процесах» (Україна, Кацивелі, Крим, 28-31 травня 2012 р.); VIII Всеукраїнській науково-технічній конференції молодих вчених і спеціалістів «Зварювання та споріднені технології» (Україна, Київ, 20-22 травня 2015 р.); XXVI Международная научно-практическая конференция «Стародубовские чтения - 2016» (Україна, Дніпропетровськ, 19-20 квітня, 2016 р.); 9-th International Conference on Nanomaterials: Applications&Properties #NAP2019 (Україна, Одеса, 15-20 вересня 2019 р.).

Дисертаційна робота обговорювалася на об'єднаному науковому семінарі технологічних відділів ІЕЗ ім. Є.О.Патона.

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковані у 16 публікаціях, в тому числі 7 статей у фахових виданнях України, також 2 опубліковані у закордонних виданнях, внесених до реєстру міжнародних наукометричних баз даних та 6 матеріалів міжнародних наукових конференцій.

Обсяг і структура роботи. Дисертація складається зі вступу, шести розділів і загальних висновків. Основний зміст роботи і висновки викладені на 182 сторінках машинописного тексту, включаючи 141 рисуноків і 27 таблиць, і список використаних літературних джерел з 102 найменування.

РОЗДІЛ 1. Закономірності формування структури зварних з'єднань високоміцних низьколегованих сталей

1.1 Основні тенденції розробки нових високоміцних низьколегованих сталей

Високоміцні низьколеговані (ВМНЛ) сталі є класом конструкційних матеріалів. Ці сталі забезпечують збалансований комплекс механічних властивостей і в багатьох випадках можуть скласти конкуренцію для класичних конструкційних сталей [1]. Починаючи з 80-х років минулого століття такі сталі знайшли широке застосування в різних галузях виробництва. Це нафто- і газопроводи, кораблебудування, будівництво мостів і морських споруд, ЛЕП, стовпи освітлення і будівельні балки, це автомобільна промисловість, виробництво будівельної та сільськогосподарської техніки, промислового обладнання, виробництво резервуарів для зберігання, виробництво шахтних та залізничних вагонів [2-5].

Одним з головних чинників при виборі марки сталі є співвідношення $\frac{\text{міцність}}{\text{вага}}$ [2]. У випадку з конструкційними сталями необхідно також враховувати вимоги по зварюваності. ВМНЛ сталі мають вагомні переваги в порівнянні з низьколегованими конструкційними сталями, володіючи необхідною здатністю до зварювання [6]. Слід зазначити, що термін «високоміцні» застосовується відносно ВМНЛ у порівнянні з низьколегованими, низьковуглецевими сталями, та має на увазі, що цій клас добре зварюваних сталей має значно вищу міцність. Границя текучості ВМНЛ сталей становить від 350 до 700 МПа і границя міцності від 450 до 850 МПа [1].

Хімічна композиція і структурний склад ВМНЛ сталей ретельно підібрані для забезпечення необхідних вимог у своїй галузі застосування [7]. Типові хімічні склади найбільш поширених сталей представлені в Табл.1.1, а галузі їх застосування представлені в Табл.1.2.

В даний момент можна виділити кілька підкласів ВМНЛ сталей, об'єднаних загальним структурним складом і механізмами зміцнення:

Таблиця 1.1 Хімічний склад деяких поширених ВМНЛ сталей [2].

Назва	Тип	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Cu	V	Інше
A 242	Type 1	0.15	1.00	0.45	0.05				<0.20		
A 572	Grade 42	0.21	1.35	0.04	0.05	0.30(c)			<0.20		
	Grade 50	0.23	1.35	0.04	0.05	0.30(c)			<0.20		
	Grade 60	0.26	1.35	0.04	0.05	0.30			<0.20		
	Grade 65	0.2.3	1.65	0.04	0.05	0.30			<0.20		
A 588	Grade A	0.10-0.19	0.90-1.25	0.04	0.05	0.15-0.30	0.40-0.65		0.25-0.40	0.02-0.10	
	GradeB	0.20	0.75-1.25	0.04	0.05	0.15-0.30	0.40-0.70	0.25-0.50	0.20-0.40	0.01-0.10	
	Grade C	0.15	0.80-1.35	0.04	0.05	0.15-0.30	0.30-0.50	0.25-0.50	0.20-0.50	0.01-0.10	
	Grade D	0.10-0.20	0.75-1.25	0.04	0.05	0.50-0.90	0.50-0.90		0.30		0.04 Nb, 0.05-0.15 Zr
	GradeK	0.17	0.5-1.20	0.04	0.05	0.25-0.50	0.40-0.70	0.40	0.30-0.50		0.10 Mo, 0.005-0.05 Nb
A 606		0.22	1.25		0.05						
A 607	Grade 45	0.22	1.35	0.04	0.05				<0.20		
	Grade 50	0.23	1.35	0.04	0.05				<0.20		
	Grade 55	0.25	1.35	0.04	0.05				<0.20		
	Grade 60	0.26	1.50	0.04	0.05				<0.20		
	Grade 65	0.26	1.50	0.04	0.05				<0.20		
	Grade 70	0.26	1.65	0.04	0.05				<0.20		
A 618	GradeIa	0.15	1.00	0.15	0.05				<0.20		
	GradeIb	0.20	1.35	0.04	0.05				<0.20		
	Grade II	0.22	0.85-1.25	0.04	0.05	0.30				<0.02	
	Grade III	0.23	1.35	0.04	0.05	0.30				<0.02	<0.005 Nb
A 633	Grade A	0.18	1.00-1.35	0.04	0.05	0.15-0.30					0.05 Nb
	Grade C	0.20	1.15-1.50	0.04	0.05	0.15-0.50					0.01-0.05 Nb
	Grade D	0.20	0.70-1.60	0.04	0.05	0.15-0.50	0.25	0.25	0.35		0.08 Mo
	Grade E	0.22	1.15-1.50	0.04	0.05	0.15-0.50				0.04-0.11	0.01-0.05 Nb
A 656	Type 3	0.18	1.65	0.025	0.035	0.60				0.08	0.020 N, 0.005-0.15 Nb
	Type 7	0.18	1.65	0.025	0.035	0.60				0.005-0.15	0.020 N, 0.005-0.10 Nb
A 690		0.22	0.60-0.90	0.08-0.15	0.05	0.10		0.40-0.75	<0.50		

Таблиця 1.2 Галузі застосування деяких ВМНЛ сталей[2].

Назва за ASTM	Опис	Мікро-легування	Форма поставки	Особливі характеристики	Галузь застосування
A 242	ВМНЛ конструкційна сталь	Cr, Cu, N, Ni, Si, Ti, V, Zr	Лист, пруток і профіль товщиною <100 мм	Опір атмосферній корозії в 4 рази вище ніж у звичайної конструкційної сталі	Зварені чи клепані металеві конструкції
A 572	ВМНЛ ніобій- ванадієва конструкційна сталь	Nb, V, N	Лист, пруток і профіль товщиною <150 мм	Границя текучості від 290 до 450 МПа (в залежності від типу марки)	Зварені чи клепані металеві конструкції, але в основному клепані мости і конструкції
A 588	ВМНЛ конструкційна сталь з підвищеною границею текучості	Nb, V, Cr, Ni, Mo, Cu, Si, Ti, Zr	Лист, пруток і профіль товщиною <200 мм	Опір атмосферної корозії в 4 рази вище ніж у рядовий конструкційної сталі (дев'ять типів)	Зварені чи клепані металеві конструкції в яких важливе співвідношення міцність / вага
A 606	Листова гарячекатана та холоднокатана сталь, високоміцна низьколегована з підвищеною корозійною стійкістю	відсутні	Холоднокатаний і гарячекатаний лист	Опір атмосферній корозії в 2 рази (тип 2) і в 4 рази (тип 4) вище ніж у звичайної конструкційної сталі	Конструкції загального призначення для яких важливий низька вага і висока довговічність
A 607	Листова гарячекатана та холоднокатана сталь, високоміцна низьколегована з ніобієм і / або ванадієм	Nb, V, N, Cu	Холоднокатаний і гарячекатаний лист	Опір атмосферній корозії в 4 рази вище ніж у рядовий конструкційної сталі Границя пластичності від 310 до 485 МПа (в залежності від форми поставки)	Конструкції загального призначення для яких важливий низька вага і висока міцність
A 618	Трубна сталь для гарячекатаних зварних або безшовні труб	Nb, V, Si, Cu	Зварні труби квадратні, прямокутні, круглі і спеціальної форми	Три типи приблизно однаковою міцності, сталь може використовуватися як корозійна стійка у атмосфері	Конструкції загального призначення включає зварні і клепані мости
A 633	Нормалізована високоміцна низьколегована конструкційна сталь	Nb, V, Cr, Ni, Mo, Cu, N, Si	Лист, пруток, профіль товщиною <150 мм	Підвищена пластичність; границя текучості від 290 до 415 МПа (в залежності від типу)	Зварні та клепані конструкції для експлуатації при температурі -45 °С
A 656	Високоміцна, низьколегована, гарячекатана конструкційна ванадієво-алюмінієво-азотна і титано-алюмінієва сталь	V, Al, N, Ti, Si	Лист товщиною <16мм	Границя пластичності 552 МПа.	Кузови вантажівок, вагонетки, балки кранів, кронштейни та інші вироби для яких важливе співвідношення міцність / вага
A 690	ВМНЛ сталь для двотаврових балок і шпунтових паль	Ni, Cu, Si	Двотаврові балки і палі	Корозійна стійкість в три рази вище ніж звичайної сталі при використанні для морських конструкцій із зоною періодичного змочування.	Док-стіни, корабельний лист, перебірки, морські платформи

- сталі стійкі до атмосферної корозії. Містять невелику кількість легуючих елементів таких як мідь і фосфор для поліпшення корозійних властивостей і для підвищення міцності за рахунок твердорозчинного зміцнення;

- мікролеговані ферито-перлітні сталі з дуже невеликими домішками (зазвичай менше ніж 0,1 %) сильних карбідо- і карбонітридоутворюючих елементів – ніобію, ванадію і / або титану для дисперсного зміцнення, а також, можливо, для регулювання температур фазових перетворень;

- сталі в стані після прокатки. В основному марганцевисті сталі з різними домішками мікролегуючих елементів для підвищення міцності, ударної в'язкості, пластичності, зварюваності тощо;

- сталі зі структурою голчастого фериту (низьковуглецевого бейніту). Сталі з дуже низьким вмістом вуглецю (менше 0,05 %), виділяються якісним поєднанням високих значень границі текучості (до 700 МПа), зварюваністю, здатністю до пластичної деформації;

- двофазні сталі з мікроструктурою мартенситу розподіленого у феритній матриці, що забезпечує якісне поєднання пластичності і міцності;

- сталі, в яких мікролегування покликане керувати складом та формою неметалевих включень. За рахунок домішок кальцію, цирконію або титану і деяких РЗМ в цих сталях неметалеві включення (НВ) набувають сприятливі склад та форму для забезпечення високих механічних властивостей [8].

Слід зазначити, що запропонована класифікація ВМНЛ сталей не є строгою, а, наприклад, керування складом НВ може бути реалізовано у всіх зазначених класах.

1.2 Механізми зміцнення ВМЛН сталей

Зараз загальноприйнята наступна класифікація механізмів зміцнення ВМНЛ сталей:

- дислокаційне зміцнення, тобто підвищення концентрації дислокацій, що призводить до зниження здатності їх просування та ковзання;

- зернограничне зміцнення або подрібнення розміру зерна сталі. Границя зерна є перепоною на шляху руху дислокації, при подрібненні зерна збільшується загальна протяжність границь зерен, що ускладнює просування дислокацій;

- твердорозчинне зміцнення пов'язане в основному з розмірною невідповідністю атомів легуючого елемента і матриці та з різницею їхніх пружних коефіцієнтів, зводиться до взаємодії пружних полів дислокацій з пружними полями навколо атомів легуючих елементів;

– дисперсне зміцнення. За рахунок виділення з пересиченого твердого розчину великої кількості частинок дрібнодисперсних фаз. З огляду на те, що частинки дрібнодисперсних фаз перешкоджають переміщенню дислокацій, сплав зміцнюється.

– текстурне зміцнення. Опір до переміщення дислокацій через наявність текстурованої орієнтації в мікроструктурних складових. Цей механізм, мабуть, не настільки сильний, як інші механізми зміцнення. Розвиток текстури ускладнено в сталях з дисперсним зміцненням.

– зміцнення за рахунок фазових перетворень. Опір руху дислокацій за рахунок утворення нових фаз з твердого розчину [8-10].

Слід зазначити, що з усіх перерахованих механізмів зміцнення лише подрібнення зерен призводить до однозначного підвищення міцності і пластичних властивостей. Також слід зазначити відносно новий механізм зміцнення, а саме:

– зміцнення за рахунок модифікування.

Ще в 50-х роках вперше було виведено співвідношення Холла-Петча, яке встановлює співвідношення між межею плинності і розміром зерна для полікристалічного матеріалу:

$$\sigma_T = \sigma_0 + Kd^{-1/2} \quad (1.1)$$

де d — розмір зерна, σ_0 — деяка напруга тертя, яке необхідно для ковзання дислокацій в монокристалі, а K — «коефіцієнт Холла-Петча», індивідуальна для кожного матеріалу константа. Тим самим було

продемонстровано взаємозв'язок між особливостями мікроструктури і механічними властивостями.

Створення нових ВМНЛ сталей нерозривно пов'язане з розвитком сучасних технологій в області термомеханічної обробки металів, і безпосередньо з групою технологічних процесів званих як «контрольована прокатка». Поява процесу «контрольованої прокатки» було обумовлено як економічними мотивами так і питаннями якості металу. У деяких випадках після контрольованої прокатки існує можливість отримати вихідну сталь з високою зварюваністю та з необхідним комплексом механічних властивостей, без необхідності подальшої термічної обробки, що є економічно ефективним. З іншого боку, без наукового розуміння фізичних процесів, що протікають в сталі здійснити таку обробку було б неможливо.

1.2.1 Термомеханічна обробка

Контрольована прокатка складається з декількох етапів деформування і подальшого керованого охолодження металу (рис.1.1).

Етапи деформування можна умовно поділити на три групи: деформація в температурній області рекристалізації аустеніту, деформація в температурній області нижче температури рекристалізації аустеніту і деформація в ферито-аустенітній температурній області [11].

Першим кроком у створенні контрольованої

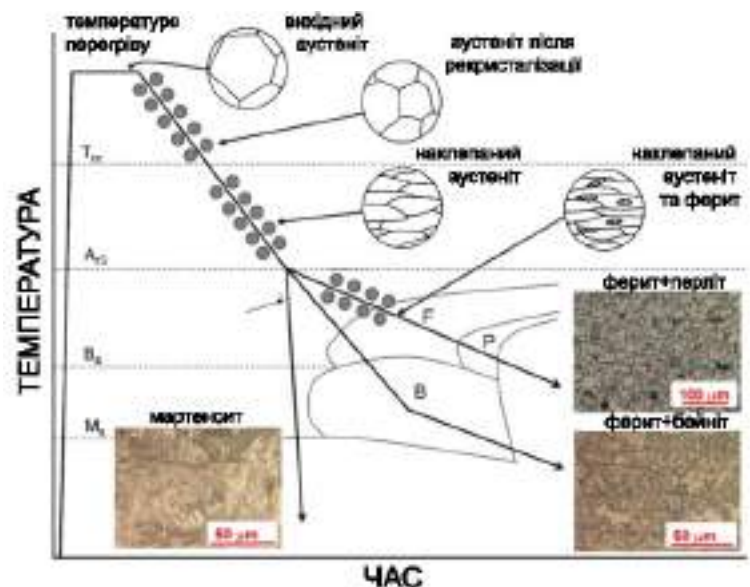


Рис.1.1 Схематичне зображення етапів деформації і температурних режимів контрольованої прокатки [8].

створенні контрольованої прокатки було обмеження температури перегріву металу. Як відомо, при високотемпературній витримці зерно металу зростає. Чим вище температура і

чим довше відбувається високотемпературна витримка, тим активніше відбувається процес укрупнення зерна. Температура перегріву повинна бути достатньою для проведення подальших операцій, але не більше того. Так само і час між операціями стає чітко регламентованим. Наприклад, після деформації в температурній області рекристалізації аустеніту для завершення рекристалізації має пройти певний час (рис.1.2). Точне дотримання всіх технологічних режимів є відмінною рисою процесу контрольованої прокатки [12].

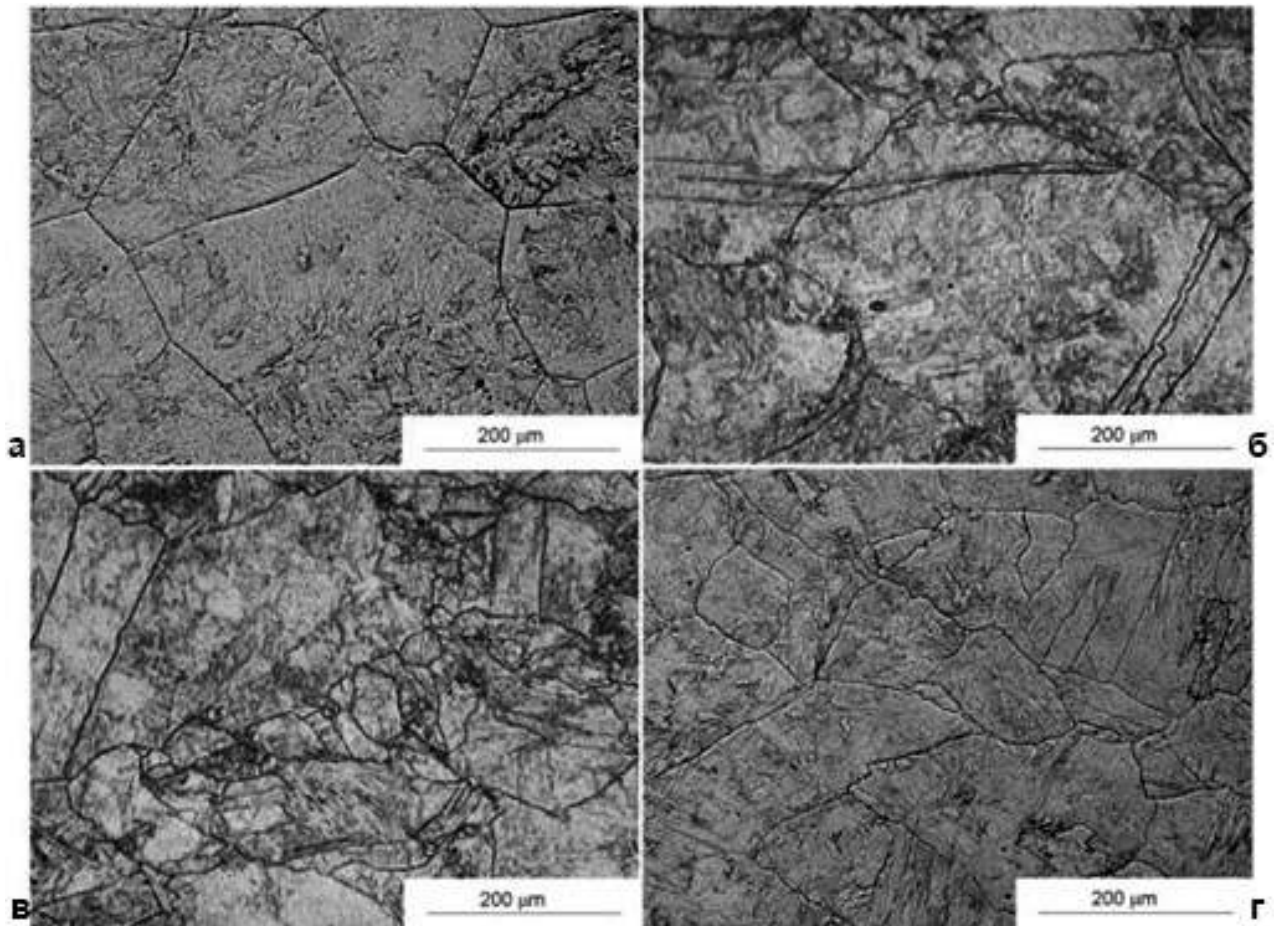


Рис.1.2 Зеренна структура ВМНЛ сталі: а – до деформації, б – 1 с після деформації, в – 10 с після деформації, г – 100 с після деформації [12].

Залежно від хімічного складу ВМНЛ сталі і необхідних властивостей, які потрібно отримати, підбираються конкретні технологічні параметри деформування. Після завершення всіх етапів деформування метал охолоджується із заданою швидкістю. Варіюючи швидкістю охолодження можна отримати необхідну кінцеву мікроструктуру сталі [13].

1.2.2 Вплив хімічного складу

Легуючі елементи, елементи мікролегування і модифікатори впливають на процеси структуроутворення, в тому числі і на подрібнення зерна і збільшення щільності дислокацій внаслідок деформації.

В загалом типова ВМНЛ сталь містить менше 0,2 % С, близько 1 % Mn, менше ніж 0,6 % Si і не більше 0,12 % елементів мікролегування. В літературі зустрічається визначення мікролегування, яке полягає в тому, що якщо сумарна вага додаткових легуючих компонентів не перевищує 0,15 % то це можна називати мікролегування [14].

Головним легуючим елементом в сталях є вуглець. Зміцнюючий вплив вуглецю пояснюють насамперед механізмом твердорозчинного зміцнення. Здатність сплавів заліза розчиняти легуючі елементи визначається їх розмірами та енергетичними характеристиками взаємодії з залізом, а також типом кристалічної ґратки заліза. Залежно від температури така ґратка може являти собою гранецентрований або об'ємно-центрований куб (ГЦК або ОЦК), що відповідає γ - або α -фазам заліза. Розчинені елементи, проникаючи в структурну решітку розчинника або заміщаючи в ній його атоми, деформують вихідну решітку і тим самим впливають на зміну умов формування структури і властивостей легованого сплаву. Різниця розмірів атомів заліза і легуючого елемента визначає ступінь деформування ГЦК або ОЦК решітки [15]. Атоми вуглецю за своїми розмірами (0,77 Å) значно відрізняються від атомів заліза (1,26 Å) і тим пояснюється ефект зміцнення сталі вуглецем.

Розчинність вуглецю в γ - і α -фазах заліза різна, в наслідку чого в процесі охолодження сталі, при $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворенні, утворюється нерівноважний пересичений твердий розчин вуглецю в залізі з подальшим виділенням другої фази і формуванням кінцевої мікроструктури. Збільшення вмісту вуглецю в сталях призводить до підвищення вмісту цементиту в структурних складових підвищуючи їх твердість і крихкість, що призводить до зниження пластичності. Так само зростання вмісту вуглецю підвищує чутливість до загартування або

робить мікроструктуру сталі більш чутливою до термічної обробки, що знижує здатність до зварюваності [16].

Для конструкційних сталей критично важливо зберегти високі показники зварюваності, пластичності і ударної в'язкості при належному рівні міцності. Ударна в'язкість є характеристикою надійності сталевих конструкцій, здатності чинити опір динамічним навантаженням. Міцність з точки зору цілісності конструкції, є межа статичного навантаження, яке може витримати конструкція зберігши геометричну цілісність, тобто це границя текучості.

Ударна в'язкість і границя текучості напряму пов'язані з температурою переходу матеріалу з в'язкого в крихкий стан [17]. Відомо, що з пониженням температури, погіршується здатність до пластичної деформації у металів. Це явище називається температурне окрихчення або холодноламкість. Температура при якій матеріал різко втрачає здатність пластично деформуватися є температурою в'язко-крихкого переходу. Деякі метали з ГЦК решіткою зберігають здатність до пластичної деформації при криогенних температурах, тоді як метали з ОЦК решіткою виражено схильні до температурного окрихчування. Температура в'язко-крихкого переходу напряму пов'язана зі складом сталі. Підвищення вмісту вуглецю призводить до підвищення температури в'язко-крихкого переходу і зниження значень міцності і ударної в'язкості (рис.1.3).

З огляду на вище перераховане очевидно, що механізм зміцнення за рахунок підвищення вмісту вуглецю вельми обмежений для ВМНЛ сталей. Основними легуючими елементами крім вуглецю для ВМНЛ сталей є кремній і марганець. Атоми марганцю ($1,27 \text{ \AA}$) за своїми розмірами найбільш близькі до атомів заліза, а атоми кремнію мають близький розмір до атомів заліза ($1,32 \text{ \AA}$).

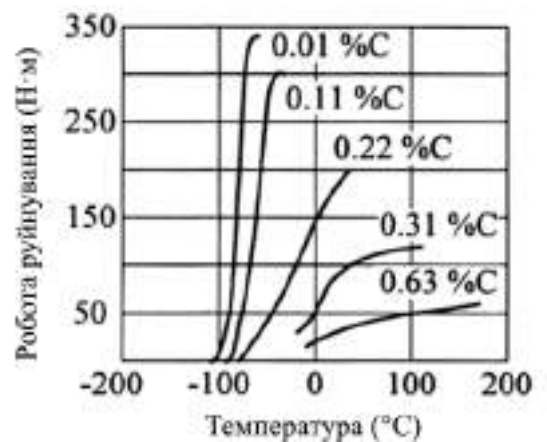


Рис.1.3 Вплив вмісту вуглецю в сталі на значення ударної в'язкості при різній температурі [18].

Кремній додається в сталь в процесі розкислення. При вмісті кремнію в кількості допустимій для ВМНЛ сталей він не має помітного впливу на властивості сталей [18].

Слід зазначити, що кремній повністю розчинний у фериті, наявність кремнію підвищує межу плинності сталі і знижує здатність сталі до пластичної деформації [19]. Так само кремній є ферітоутворюючим елементом, його присутність розширює область α -твердих розчинів і при інших рівних умовах підвищує температуру $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення заліза [20]. Вміст кремнію в конструкційних маловуглецевих сталях повинний бути суворо регламентований [21].

Марганець так само, як і кремній, вводиться у сталь в процесі розкислення. Однак, на відміну від кремнію, марганець аустенітоутворюючий елемент, що знижує температуру $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення заліза. В невеликій кількості марганець підвищує міцність сталі не знижуючи показників пластичності [22]. Цей легуючий елемент розчинний і у фериті і у аустеніті. Головна перевага легування марганцем для конструкційних сталей полягає в тому, що з підвищенням його вмісту у сталі знижується температура її холодноламкості (рис.1.4). Суттєвий вміст марганцю у сталі сприяє утворенню пластичної феритної мікроструктури доля якої підвищується з вмістом марганцю [23].

Однак надмірне підвищення вмісту марганцю призводить до погіршення показників пластичності і підвищення загартовуваності сталі, що погіршує її зварюваність. Так само, як відзначають автори роботи [24], підвищення вмісту марганцю від 1,2 % до 1,5 % у випробуваній ВМНЛ сталі призвело до зниження показників термічної втоми.

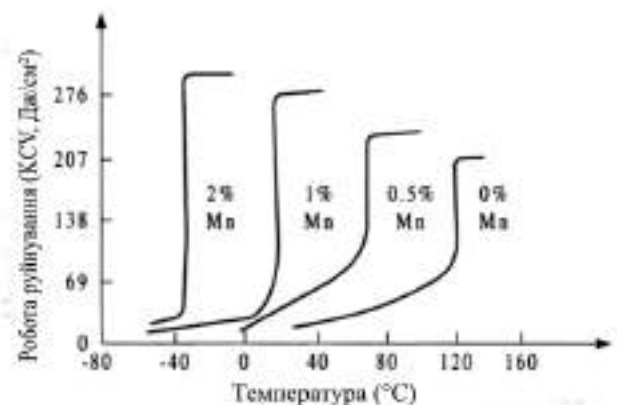


Рис.1.4 Залежність порога холодноламкості сталі від вмісту марганцю [22].

Елементи мікролегування вводять для підвищення необхідних механічних властивостей сталі і для управління формуванням її кристалічної структури, для подрібнення зерен структури та підвищення щільності дислокацій у кристалітах, а також підвищення корозійної стійкості і забезпечення дисперсійного зміцнення. Різні елементи забезпечують різні властивості сталі. Наприклад комплексне легування ВМНЛ сталей дозволяє знизити температуру в'язко-крихкого переходу і одночасно підвищити міцність (рис.1.5). Тому мікролегування ВМНЛ сталей є достатньо складним процесом.

Однак однієї із основних задач мікролегування є подрібнення і перешкода зростанню зерна. Основний механізм зміцнення, що перешкоджає росту зерна при перегріванні – це механізм дисперсного зміцнення. Дисперсне зміцнення або, як прийнято говорити в вітчизняній літературі, дисперсне твердіння – підвищення рівня твердості сталі за рахунок підвищення твердості окремих мікроструктурних компонентів за рахунок виділення дисперсних твердих включень [25]. Основні домішки мікролегування для ВМНЛ сталей це титан, ніобій і ванадій.

Титан утворює стійкі при високій температурі нітриди TiN . Нітриди титану в сталях перешкоджають росту зерна при перегріванні. Це важливо для гарячого деформування, але так само ця властивість надзвичайно важлива при зварюванні ВМНЛ сталей. Наявність дисперсних нітридів TiN перешкоджає росту зерна в зоні термічного впливу (ЗТВ) при зварюванні. Титан також утворює низькотемпературні карбіди TiC і карбосульфід $TiCS$, які беруть участь в механізмі дисперсного зміцнення.

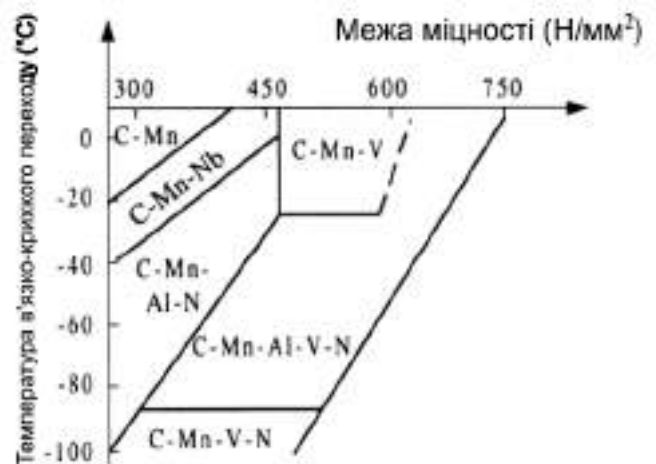


Рис.1.5 Вплив елементів мікролегування на температуру порога холодноламкості і межу міцності ВМНЛ сталей [24].

Ніобій утворює карбіди NbC і нітриди NbN, які повністю розчиняються в аустеніті при високій температурі. За рахунок твердорозчинного зміцнення ніобій перешкоджає росту зерна в перегрітій сталі і сприяє зміцненню. Нітриди і карбіди ніобію, які виділяються у фериті мають розмір 1-5 нм, зміцнюючи сталь. Ніобій – елемент феритизатор, навіть в невеликих концентраціях впливає на температуру перетворення аустеніту. Проте ніобій уповільнює зростання фериту за рахунок ефекту домішкового гальмування [26], сповільнюючи просування фазової границі при перетворенні за рахунок підвищеної концентрації розчиненого елемента на границі зерен. Утворення мікрровключень карбідів NbC і нітридів NbN ніобію так само впливає на температуру $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення у ВМНЛ сталях.

Ванадій сильний карбідо- і нітридоутворюючий елемент. Однак карбіди VC і нітриди VN ванадію розчинюються в аустеніті і фериті. Розчинність карбонітридних сполук ванадію V(CN) значно вище ніж у інших карбонітридоутворюючих елементів [27]. Проте присутність ванадію надає зміцнюючий вплив на сталь за рахунок дисперсного твердіння, так само наявність ванадію перешкоджає росту зерна при перегріванні сталі і його наявність дозволяє підняти температуру перегріву сталі [28].

З розвитком розробок у галузі отримання нових ВМНЛ сталей застосовують різні елементи мікролегування. Наприклад, молібден додають, для того щоб підвищити твердість сталі. Молібден підвищує розчинність ніобію у аустеніті, тим самим підсилюючи ефект дисперсного зміцнення фериту у сталях, що містять ніобій. Мідь додають для підвищення корозійної стійкості ВМНЛ сталей. Мідь так само підвищує міцність фериту і тільки незначною мірою зменшує в'язкість. Нікель у невеликих добавках підвищує ударну в'язкість і корозійну стійкість. Слід зазначити, що не тільки карбіди і нітриди беруть участь у дисперсному зміцненні. Оксиди легуючих елементів беруть участь у дисперсному зміцненні і також у процесах утворення, зростання і перетворення складових мікроструктури. У західній літературі зустрічається термін «oxide metallurgy», яким прийнято позначати дослідження

в галузі вивчення впливу оксидних включень на мікроструктуру металу [29]. Оксиди марганцю, титану, кремнію, рідкоземельних елементів впливають на температуру аустенітного перетворення і на характер формування мікроструктури ВМНЛ сталей [30]. Так само у деяких роботах відзначають роль сульфїду марганцю у зародженні карбїдів і нїтридів ванадію і вплив включень такого складу на температуру перетворення аустенїту.

1.2.3 Модифїкування металу ВМНЛ сталей

Дисперсне змїцнення, як механїзм перешкоджання зростанню зерна перегрітого металу, а так само як механїзм подрїбнення мікроструктурних складових, особливо важливий для зварювальних сталей. Подрїбнення структури бїльшостї сталей і сплавів сприятливо позначається на всьому комплексї їх механїчних властивостей. Змїна морфологїї і подрїбнення структурних складових сплавів на макро- і мїкрорівнї прийнято називати модифїкуванням [31].

Існує велика кїлькїсть матерїалів і способів реалїзацїї цього процесу у сучасному технологїчному циклї виробництва сталей і сплавів. Одним з них є введення у рїдкий розплав тугоплавких, екзогенних включень (їнокуляцїя). Зазвичай розглядають два основних механїзми впливу екзогенних включень на кристалїзацїю розплаву [32]. Вїдповїдно до першого, частки служать самостїйними центрами кристалїзацїї, здїйснюючи «пряме» гетерогенне зародкоутворення, або утворюють такї у результатї взаємодїї з розплавом. За другим механїзмом частки блокують зростання кристалїтїв або елементїв структури, що виникають у процесї охолодження.

В результатї модифїкування подрїбнюються зерна або структурнї складовї на мїкрорівнї. У рядї випадкїв можливе пряме сполучення обох процесїв, яке призводить до трансформацїї фаз з голкоподїбною або пластинчастою структурою на бїльш рївноважну глобулярну, що підвищує мїцнїсть, пластичнїсть, в'язкїсть металу, запобїгає виникненню концентрацїй внутрїшнїх напружень і розвитку трїщин.

В останні роки для підвищення якості литого металу великий інтерес викликає застосування спеціально підготовлених нанопорошкових інокуляторів або модифікаторів – нанопорошків з розмірами частинок <100 нм з тугоплавких сполук (оксидів, нітридів, карбідів, боридів та ін.) [33-36]. Будучи введенними в розплав вони рівномірно розподіляються по об'єму рідкого металу і слугують ефективними центрами кристалізації металевої ванни.

Широкі перспективи використання дисперсних порошків для модифікуючого впливу на розплав в металургії дозволяють по-новому поглянути на можливості управління процесом кристалізації зварювальної ванни при дугових процесах зварювання [37, 38].

1.3 Вплив мікроструктури на механічні властивості зварних з'єднань ВМНЛ сталей

1.3.1 Формування мікроструктури ВМНЛ сталей, що зварюються

Як було зазначено у п.1.2, в залежності від хімічного складу сталі і способу обробки можна отримати ту чи іншу кінцеву мікроструктуру сталі (ферит, перліт, бейніт, мартенсит). За інших рівних умов на кінцеву мікроструктуру сталі впливає швидкість охолодження сталі [39].

З підвищенням швидкості охолодження мікроструктура сталі змінюється з ферито-перлітної на бейніто-мартенситну або повністю мартенситну, підвищується твердість структурні складових (рис.1.6).

Ще в ранніх дослідженнях Зенер [40] намагався дати термодинамічний опис процесу бейнітного перетворення, що відбувається в сталях. Він

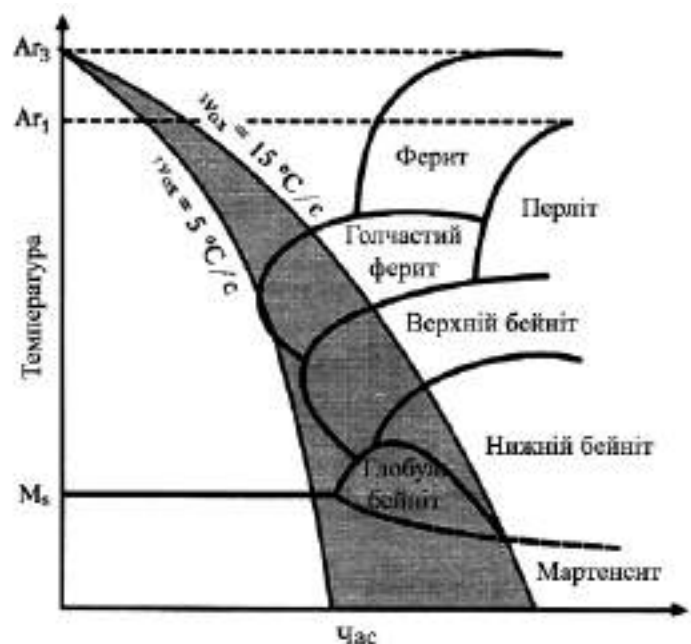


Рис.1.6 Вплив швидкості охолодження на вихідну мікроструктуру ВМНЛ сталі [40].

припустив, що бейнітне перетворення відбувається по бездифузійному механізму, коли практично відсутня дифузія (самодифузія) заліза але ще інтенсивно протікає дифузія вуглецю.

Вуглець, виділяючись з перенасиченого бейнітного фериту і переходячи в залишковий аустеніт, ініціює безпосередньо зростання фази бейніту. Цей бейніт повинен формуватися при температурі нижче T_0 (рис.1.7), коли аустеніт і ферит мають однаковий вміст вуглецю і вільна енергія обох фаз однакова [41].

Температура утворення бейніту зазвичай знаходиться близько 500°C і може змінюватися в залежності від вмісту вуглецю у сталі. Якщо вміст вуглецю в залишковому аустеніті досягне значень лінії обмеженої областями $\gamma / (\gamma + \theta)$ (рис.1.8), тоді з аустеніту, що лежить в безпосередній близькості до пластин бейнітного фериту відбувається виділення цементиту.

Якщо припустити, що зростання бейнітної фази припиняється, коли концентрація вуглецю в аустеніті досягне вмісту вуглецю у бейнітній фазі при температурі T_0 (рис.1.8), тоді за умови протікання перетворення нижче T_0 слід очікувати, що зростання бейніту супроводжується виділенням карбідів [42].

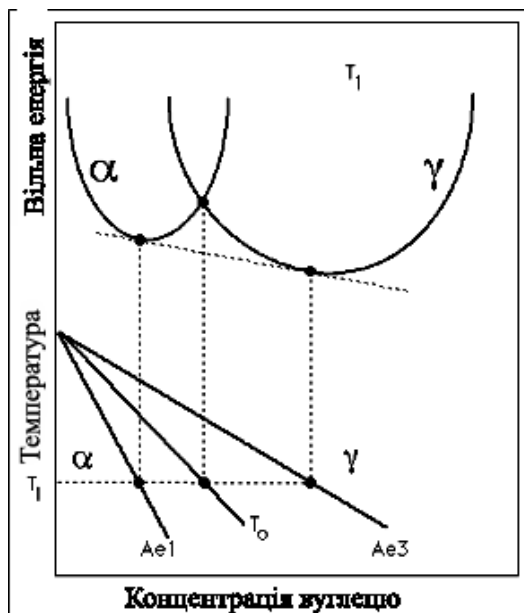


Рис.1.7 Енергетичні умови утворення бейніту[41].

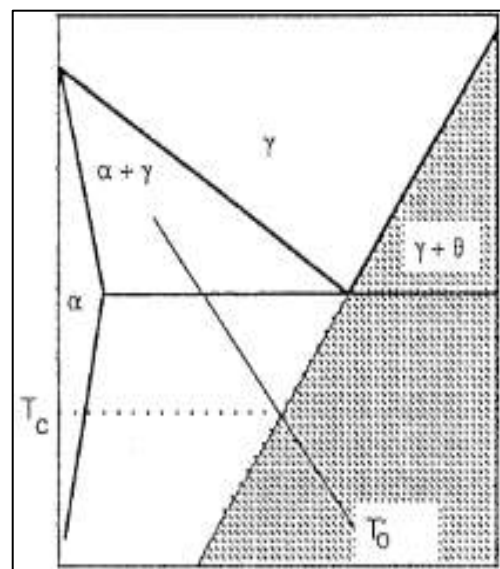


Рис.1.8 Умови утворення цементиту з аустеніту прилеглого до пластин бейнітного фериту[42].

Відомо, що міцність бейніту і мартенситу обумовлено в основному вмістом вуглецю і температурою початку бейнітного і мартенситного перетворення. При зниженні температури початку бейнітного перетворення збільшується кількість вторинного цементиту і підвищується щільність дислокацій. З цих причин підвищується міцність сталі [43]. Якщо вміст вуглецю в сталі незначний, то може формуватися структура бейніту з дуже малим вмістом або навіть у відсутності цементиту («безкарбідний бейніт») [44].

Вимоги до зварювальних сталей підвищеної міцності з високою в'язкістю або високою здатністю до деформування призвели до інтенсивного дослідження процесів структуроутворення в низьковуглецевих і надмаловуглецевих ВМНЛ сталей. На відміну від рівноважних феритних мікроструктур, які є традиційними для сталей гарячого або холодного прокату, феритні мікроструктури, що утворюються під час розпаду переохолодженого аустеніту при зварюванні, завдяки легуванню або швидкому охолодженню часто приймають нерівновісні морфології. Температурні умови, в яких утворюються нерівноосні форми фериту в ВМНЛ сталях, схожі з умовами утворення бейніту в середньовуглецевих сталях. Однак феритні мікроструктури низьковуглецевої сталі, розрізняються за різноманітністю форм від класичних структур бейнітного перетворення [45] (рис.1.9).

Існує багато систем класифікації продуктів бейнітного перетворення, проте всі вони не в повній мірі описують морфологію структурних складових що зустрічають в ВМНЛ сталях та їх зварних з'єднаннях [47]. До того ж класифікація мікро-

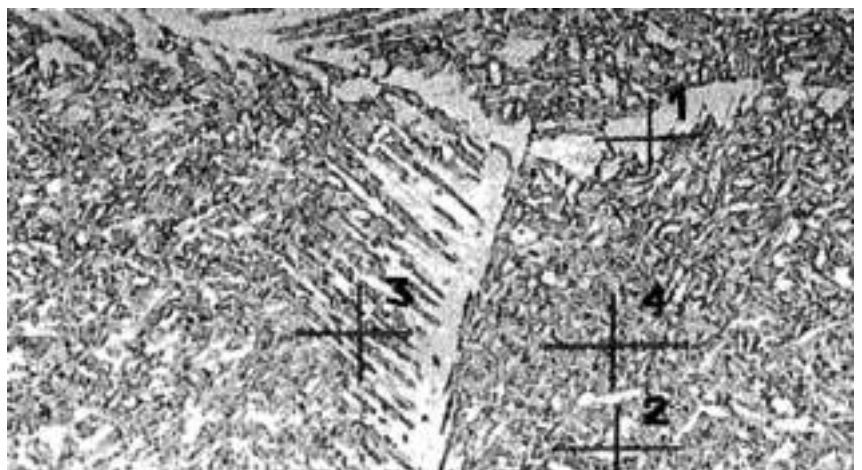


Рис.1.9 Структури, що формуються разом з голчастим феритом [46]:

- 1 – полігональний ферит по границях зерен;
- 2 – поліедричний ферит;
- 3 – ферит Відманштетта;
- 4 – голчастий ферит.

структур ускладнюється тим, що в зарубіжних публікаціях терміни мають описовий характер і часом складно знайти різницю в термінах – гранулярний, глобулярний або зернистий бейніт [48].

Найбільш близька класифікація бейнітних структур, що зустрічають в ВМНЛ сталях та їх зварних з'єднаннях запропонована Комітетом по Дослідженню бейніту Інституту Заліза і Сталі Японії (The Bainite Research Committee of The Iron and Steel Institute of Japan) [49]. У спробі описати всі можливі морфології фериту, утворені під час розпаду аустеніту в цих сучасних мікролегованих сталях з дуже низьким вмістом вуглецю, ця класифікація запропоновує п'ять окремих форм фериту:

- полігональний ферит (ПФ) – рівноважний мікроструктурний компонент, який характеризується грубими рівноосними зернами з гладкими межами, в основному з низькою щільністю дислокацій і без субструктури;

- ферит Відманштета (ФВ), що визначається витягнутими кристалами фериту з дислокаційною субструктурою;

- квазіполігональний ферит (КПФ), що характеризується зернами з нерівними границями, які можуть перетинатися із границями попереднього аустеніту і містити дислокаційну субструктуру і окремі мартенсит-аустенітні комплекси;

- зернистий бейніт (ЗБ) – пакети витягнутих феритових кристалів з низькою розорієнтацією і високою щільністю дислокацій, що містить великі рівноосні острівці мартенсит-аустенітного комплексу.

- бейнітний ферит – пакети паралельних феритових планок (або пластин), розділені низькокутовими границями і містять дуже високу щільності дислокацій. Мартенсит-аустенітні вкраплення, утримувані між феритовими кристалами, мають голчасту морфологію. Цю структурну складову називають голчастим феритом (ГФ) [50].

1.3.2 Методи підвищення механічних властивостей зварних з'єднань

Головним завданням при зварюванні ВМНЛ сталей є формування такої мікроструктури металу шва, яка б забезпечувала високі механічні властивості

самого шва, а також і рівномірне – на рівні не менше 95 % – з'єднання зварного шва та основного металу. Поєднання високих показників міцності, пластичності і ударної в'язкості може бути досягнуто при формуванні в структурі металу шва високого вмісту низькотемпературних форм фериту дрібнозернистої морфології, а саме ГФ, нижнього бейніту [51, 52].

В металі швів ВМНЛ сталей формується досить широкий спектр структур і оптимальні показники міцності і пластичності досягають за рахунок сприятливого поєднання усього комплексу ферито-цементитних структур. Але відомо [53], що у цьому комплексі структура ГФ має найбільш високі властивості з точки зору опору крихкому руйнуванню. Такі особливості ГФ обумовлено його морфологічними особливостями, а саме: ГФ переважно формується всередині первинних кристалітів; гілки ГФ мають довжину 2...8 мкм, та товщину 1...2 мкм; співвідношення їх сторін складає 1:3...1:10; між гілками формуються висококутові границі з кутом розорієнтації більш ніж 20°; на границях розділу між феритними зернами спостерігаються мікрофази (карбіди чи мартенсит-аустеніт-карбідні комплекси (МАК)); всередині зерен ГФ формується висока щільність дислокацій (10^{12} см⁻²) [54].

На формування ГФ впливає цілий ряд факторів, а саме: хімічний склад металу швів, швидкість охолодження у температурному діапазоні 800–500 °С, вміст кисню у шві, розмір первинного аустенітного зерна, склад, розмір та розподіл НВ [55].

До сих пір немає однозначної відповіді щодо механізму утворення голчастого фериту, існуючі теорії по-різному описують природу його виникнення [56]. Теорія нуклеації з високоенергетичної інертної матриці підтверджує, що включення, як інертна поверхня нуклеації, знижує енергію активації та полегшує зародження ГФ. Однак через те, що для зародження потрібна зовнішня поверхня, включення не може бути порівняне з границею зерна. Енергія активації необхідна для гетерогенного зародження фериту на поверхні включення зазвичай значно вище, ніж на висококутової границі аустенітного зерна. Проте енергія активації необхідна для гетерогенного

зародження фериту менше ніж необхідно для гомогенного зародження, щонайменше поки розмір включень не перевищує 1 мкм, як показано на рис.1.10.

З цього приводу такі параметри як склад, кількість і розмір включень дуже важливі в якості керуючих факторів гетерогенного утворення фериту, особливо в світлі створення якісного зварного з'єднання ВМНЛ сталей.

Теорія когерентних границь говорить про те, якщо існує певний збіг параметрів решіток включення і ГФ, то тим самим знижується енергія активації для зародження фази ГФ. Через обмеження що накладаються відповідними кристалографічними напрямками взаємодії фериту і аустеніту, ферит зароджується насамперед на поверхні включення.

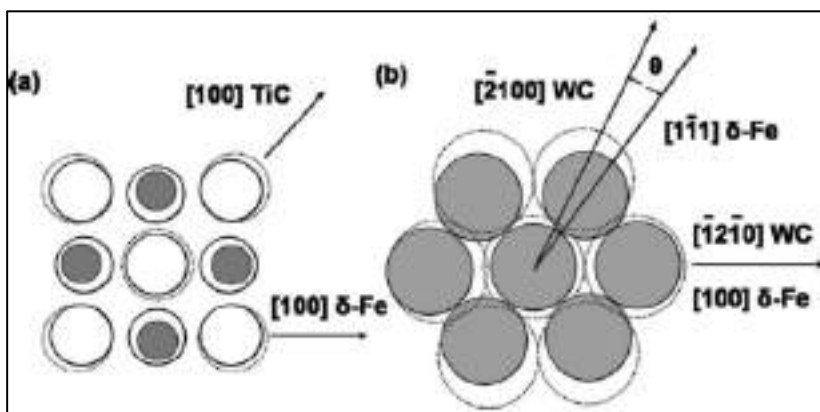


Рис.1.11 Різниця в параметрах решітки між а) TiC (100); б) WC (0001) і δ -Fe (100) [56].

Теорія термодинамічного зародження передбачає [56], що включення насичується зміцнюючими елементами як C, Mn і Si з матриці аустеніту і через

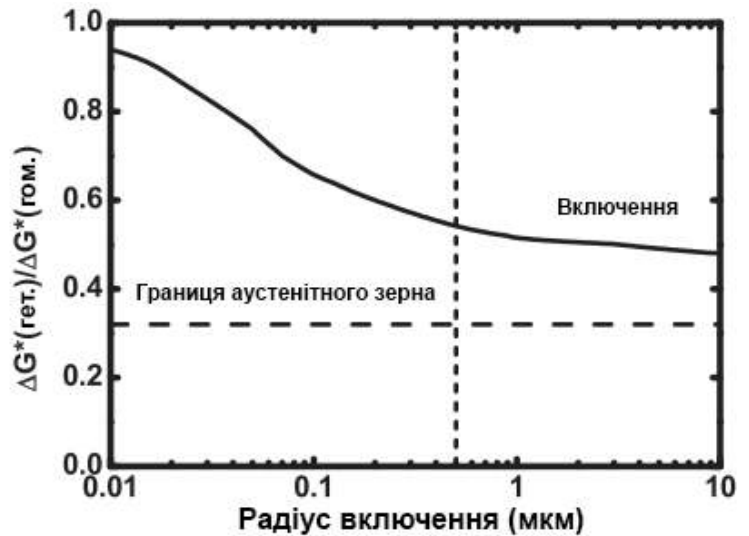


Рис.1.10 Вплив розміру неметалевих включення на енергетичний бар'єр між гомогенним і гетерогенним зародженням фериту [56]

На рис. 1.11 показано відповідність решіток TiC і WC з решіткою δ -Fe. Очевидно невідповідність решіток між TiC і δ -Fe менша ніж між WC і δ -Fe решіткою. З цих причин TiC краще для утворення ГФ.

це підвищується рушійна термодинамічна сила, що призводить до зародження ГФ на поверхні включення.

Теорія високоенергетичної деформації передбачає [56], що через різницю в коефіцієнтах термічного розширення ($\Delta\alpha$) аустеніту і включень на границі розділу виникають термічні напруження, які можуть знизити енергію активації для зародження фериту.

На рис.1.12 показано взаємозв'язок між значеннями $\Delta\alpha$ для різних включень, вишикуваних по їх зростанню до здатності знижувати енергію активації зародження фериту. Важливо відзначити, що різниця в $\Delta\alpha$ для аустеніту і MnS або оксидів заліза

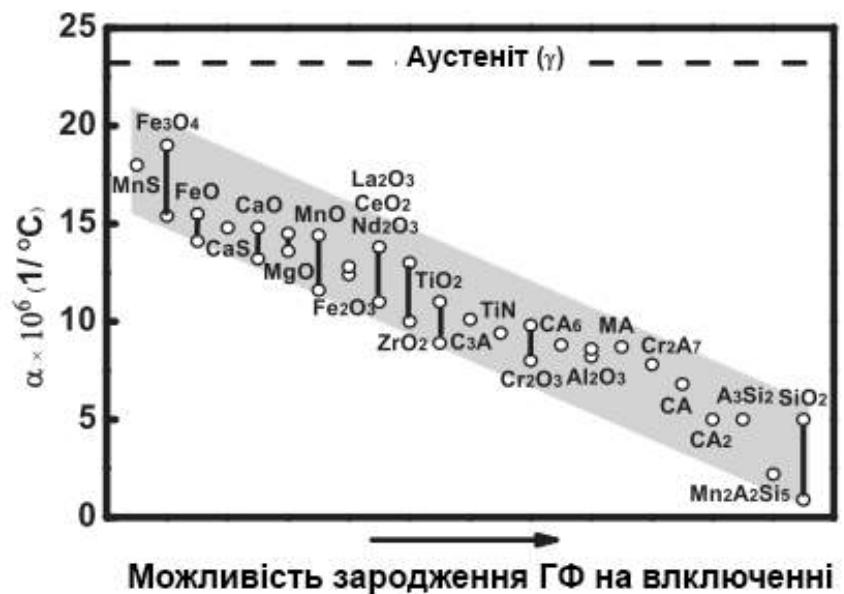


Рис.1.12 Значення термічного розширення для різних типів НВ у ВМНЛ сталей [56].

нижче, ніж у інших оксидів. Напряга що викликається MnS або оксидами заліза не має значного впливу на процес зародження фериту. Можливість зародження ГФ зростає зі збільшенням різниці $\Delta\alpha$ між аустенітом і включенням. Тому включення $Mn_2Al_2Si_5$ або алюмосилікати більш ефективні для зародження ГФ.

Хімічний склад металу, що зварюють, а також хімічний склад зварювального дроту є головними факторами, що впливають на кристалічну структуру і механічні властивості металу зварного з'єднання. З точки зору впливу на виникнення ГФ легуючі елементи можуть бути поділені на три умовні групи: ті що впливають на температуру $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення, включаючи ті елементи, що розширюють (C, Mn, Ni, Cu) та звужують (Al, Si, V, Cr, Mo, Ti) температурну зону існування аустеніту; друга група, це ті елементи що знижують вільну енергію границі зерна, що у свою чергу веде до підвищення

енергетичного бар'єру щодо зародження фериту на границі зерна, що в цілому знижує можливість зародження фериту; третя група елементів, які сприяють виділенню НВ, сприятливих щодо процесу зародження фериту на поверхні включення.

До сучасних зварювальних дротів висуваються жорсткі умови, щодо вмісту легуючих елементів, а також вмісту газів і шкідливих домішок. Вміст вуглецю в металі зварного дроту, що використовують для ВМНЛ сталей зазвичай складає 0,05-0,15 %. Деякі дослідження показують, що коли вуглецевий еквівалент металу зварного шва складає 0,26-0,39 % кристалічна структура в основному феритна. З підвищенням вуглецевого еквіваленту до значень 0,47 % та вище у структурі підвищується вміст продуктів низькотемпературного перетворення, включаючи мартенсит. Сучасні рекомендації щодо вмісту сірки та фосфору допускають вміст до 0,005 % та 0,015 % відповідно. Вміст азоту і кисню у ВМНЛ сталях зазвичай знаходиться на рівні – 250 ppm, тоді як у зварному шві їх вміст може досягати – 900 ppm.

У Інституті електрозварювання ім. Є.О.Патона була сформульована нова концепція відповідно до якої основне легування металу шва відбувається за рахунок електродного дроту, тоді як зварювальний флюс забезпечує функції рафінування, мікролегування та модифікування зварювальної ванни. З кінця 1990-х років у ІЕЗ проводились систематичні дослідження по вивченню можливостей впливу флюсу для зварювання на умови формування мікроструктури металу швів. Була показана можливість, шляхом керування кисневим потенціалом флюсу та легуючою здатністю композиції зварювальних матеріалів формувати у складі металу шва НВ заданого складу [57].

Як було відзначено раніше, НВ можна розглядати як активні центри формування необхідної мікроструктури, без яких неможливо отримати зварне з'єднання ВМНЛ сталі з рівнем механічних властивостей, що відповідають рівню властивостей основного металу. Зародками утворення НВ в металі шва є тугоплавкі оксиди (Al_2O_3), які присутні у вигляді твердих кристалів у рідкому металі зварювальної ванни [58]. Коли на поверхні тугоплавкого включення

виділяється оксид титану, в прилеглих областях твердого розчину можуть утворюватися зони зі зниженим вмістом елементів легування, що мають велику рухливість у γ -фазі. Включення даного типу є найбільш ефективним центрами зародження бейнітної мікроструктури.

В роботі [58] відмічено, що зі зниженням вмісту кисню в швах легованих титаном, не лише зменшується середній розмір НВ, але й підвищуються виділення з'єднань титану на поверхні тугоплавких включень типу Al_2O_3 (рис.1.13). Аналіз хімічного складу НВ такої морфології та металевої матриці, що їх оточує, показав, що ті включення, на поверхні яких є тонка плівка або осередки з'єднань титану, мають підвищену концентрацію марганця в зовнішньому шарі та знижений вміст марганцю в прилеглих до включення зонах твердого розчину. Включення такої морфології сприяють утворенню феритної фази з підвищеною в'язкістю в процесі $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення.

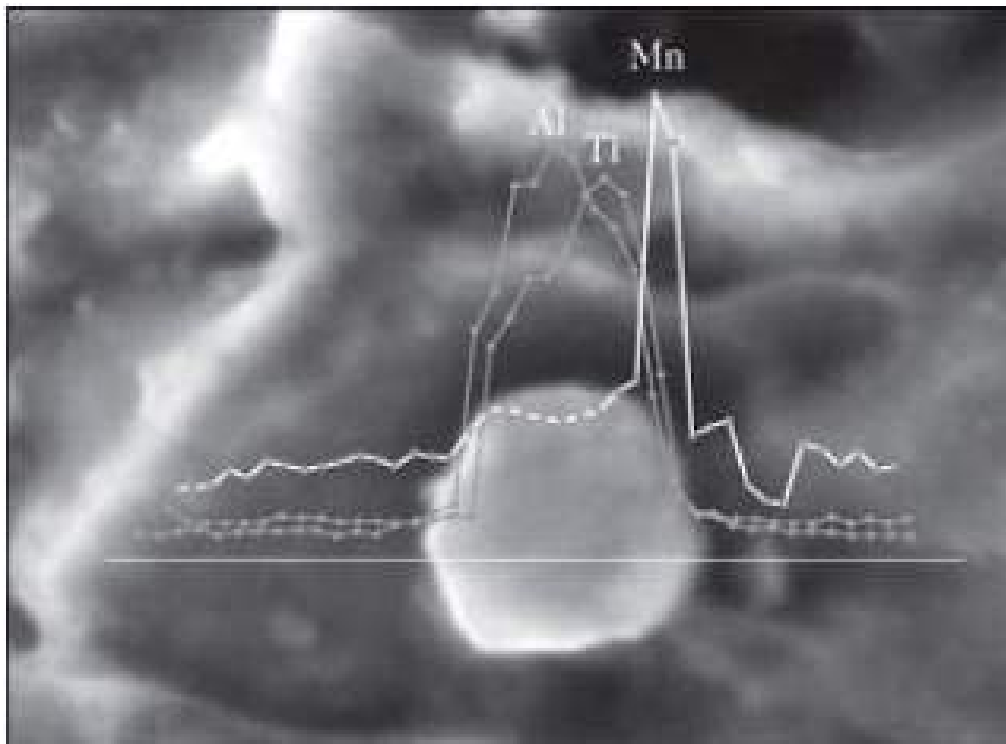


Рис.1.13 Розподіл елементів в НВ та прилеглих зонах твердого розчину[58].

Мікролегування швів елементами, що можуть утворювати у зварювальній ванні тугоплавкі з'єднання на основі карбідів (титан, ванадій, молібден), сприяють формуванню дрібнозернистої (50...100 мкм) первинної структури,

але підвищена щільність розподілу карбідних включень призводить до суттєвого росту дисперсного зміцнення твердого розчину та зниженню в'язкості металу швів [59]. Наприклад комплексне легування марганцем та мікролегування титаном дозволяє підвищити вміст ГФ через утворення НВ необхідної морфології [60]. Співвідношення між вмістом титана та кисню в металі швів впливає на баланс між часткою включень розміром більш ніж 1,0 мкм, що складаються переважно з оксидів, та розміром менш ніж 1,0 мкм – карбідів. При цьому підвищується міцність але знижується пластичність металу зварного шву.

Використання нових флюсів при дуговому зварюванні значно розширює область застосування нових методів впливу на формування НВ визначеного складу і морфології в металі шва.

Певний інтерес для прогнозування впливу термічного циклу зварювання, а саме режиму охолодження на мікроструктуру металу шва та ЗТВ являють термодинамічні діаграми розпаду переохолодженого аустеніту [61]. Хоча не завжди можливо забезпечити оптимальні, з точки зору ударної в'язкості характеристики металу зварного з'єднання, лише за рахунок зміни швидкості охолодження металу [62], тим не менш, дані отримані при прогнозуванні структурного складу металу шва ВНМЛ сталей, можуть бути використані для корегування технологічних параметрів зварювання [63] (як температура попереднього підігріву чи погонна енергія зварювання).

Як було відзначено раніш, швидкість охолодження металу впливає на хід первинної та вторинної кристалізації. Швидкість охолодження обумовлює ступінь переохолодження при кристалізації, а також обумовлює характер перерозподілу вуглецю в ході розпаду переохолодженого аустеніту. Але швидкість охолодження також впливає на процеси утворення і розподілу НВ. Як відзначають автори робіт [64, 65], з підвищенням швидкості охолодження спостерігається збільшення числа оксидних включень, а також зменшується їх середній розмір.

Подальший прогрес у рішенні завдання підвищення якості зварних з'єднань ВМНЛ сталей може бути досягнутий шляхом використання нових підходів щодо розробки і застосування перспективних методів зміцнення, які використовують ефекти впливу основних зміцнювальних факторів, таких як розміри зерна, морфологія, дисперсність і об'ємна частка вторинних фаз, щільність та розподіл неметалевих включень. Таким підходом може бути застосування нанорозмірних часток тугоплавких сполук, що будуть введені безпосередньо у зварювальну ванну. Виступаючи таким чином як модифікатори структури, що інокують, чи модифікатори другого роду [66], частки відіграють роль активних центрів кристалізацій, приводячи до подрібнення кристалічної структури металу шва [67].

Використання модифікаторів-інокуляторів в металургійному виробництві досі розповсюджено [68-71], однак, застосування методів притаманних великій металургії набирає чинності і для зварювального виробництва [72, 73]. Залишаються відкритим питання визначення оптимального складу модифікаторів, характеру їх розподілу у зварювальній ванні, оптимального розміру часток модифікатора, методу їх вводу у зварювальну ванну [74].

Відомо, що умови кристалізації обумовлюють структуру металу шва, однорідність та міцність литих виробів в цілому. Процеси кристалізації при зварюванні мають пряме відношення до лиття оплавленням, які можуть розглядатися як лиття в мініатюрі. Процеси кристалізації металу в зварювальній ванні контролюють розмір і форму зерен, дефектність шва. Є певні подібності в кристалізації злитка і кристалізації зварювальної ванни, але кристалізація розплавленого металу зварного шва має певні від'ємності [75]:

- динамічний характер процесу зварювання, різка зміна градієнта температури і швидкості охолодження в різних областях зварювальної ванни;
- епітаксіальне зростання (зростання дендритів на підкладці і, як наслідок, успадкування кристалографічної орієнтації підкладки).

При кристалізації сплавів, в залежності від умов охолодження, можливі два варіанти кристалізації, які відрізняються шляхом відведення тепла від поверхні кристалізації:

- вільне зростання в переохоложеному розплаві, при якому утворюються рівновісні кристали;

- спрямована кристалізація або ріст в обмеженому просторі, при якому утворюються плоскі, стовпчасті або дендритні структури (рис. 1.14).

Значний прогрес у моделюванні впливу механізмів введення часток у зварювальну ванну, що впливають на процеси утворення первинної структури при дуговому зварюванні, досягнуто авторами робіт [76, 77]. Авторами були

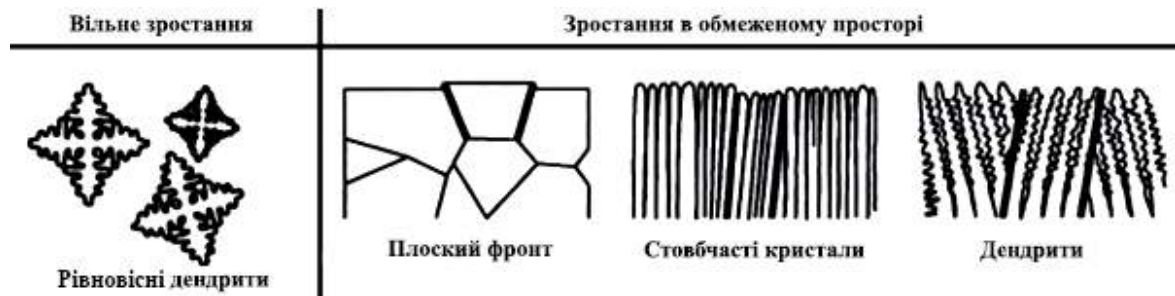
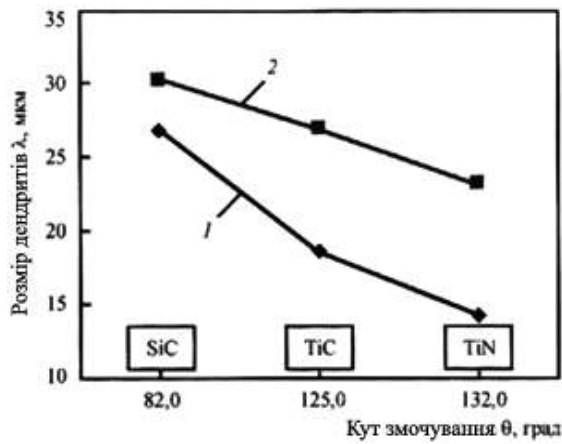


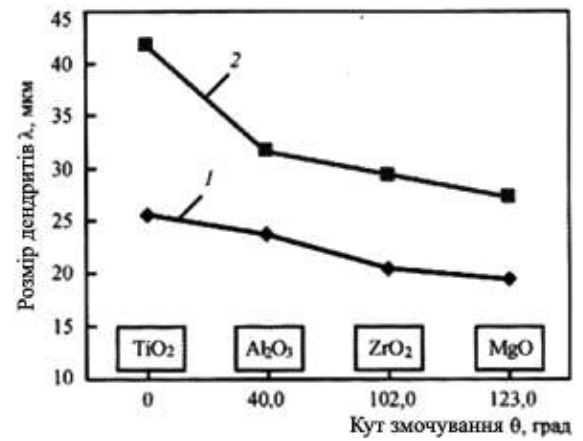
Рис.1.14 Кристалізаційні морфології металу зварних швів[75].

виготовлені зварні з'єднання дуговим зварюванням у суміші захисних газів ($Ar + CO_2$). Були виготовлено контрольний зразок без привнесення модифікаторів, та чисельні зразки з привнесенням різних модифікаторів. Введення модифікаторів у зварювальну ванну проводилось шляхом використання порошкового дроту. Автори використовували різні за складом частинки: TiC , TiN , SiC , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO . У результаті було побудовано залежності параметрів первинної кристалічної структури шва від кута змочування частинок. Паралельно були проведені розрахунки на основі математичної моделі, що дозволили оцінити вплив модифікаторів на величину міжфазної енергії в процесі кристалізації.

Отримані данні свідчать про достатню збіжність експериментальних даних та даних розрахунку (рис. 1.15). Постійну похибку у 25 %, автори пояснюють невірно обраним параметром розподілу часток, що відрізнявся від експериментального.



а

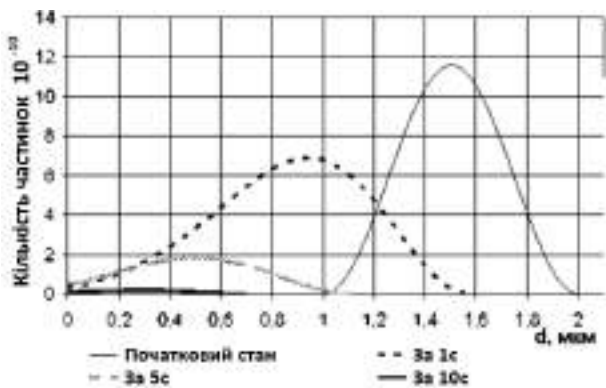


б

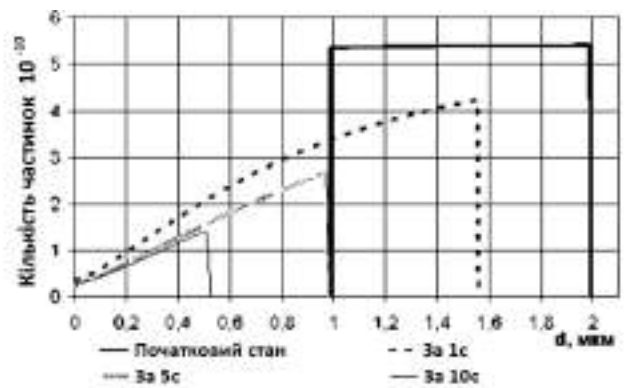
Рис.1.15 Вплив кута змочування Θ на параметри первинної структури металу швів: а) карбіди SiC, TiC, нітрид TiN; б) оксиди TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, MgO; 1 – дані, що отримані розрахунком; 2 – експериментальні дані[76].

Важливе значення має час перебування частки в розплаві, її початковий розмір та схильність до розчинення у розплаві. Автори робіт [78-80] сконцентрували свою увагу на питаннях розчинення частинок, що модифікують. Відзначається, що найкращий ефект модифікування може бути досягнуто коли частки мають розмір у десятки нанометрів, що можна порівняти з розміром зародка кристалізації. Однак, отримання, транспортування, зберігання та введення у зварювальну ванну нанорозмірних порошоків доволі складна задача.

Тому можливість використання більш крупних часток для введення у зварювальну ванну, які за рахунок власного розчинення отримують необхідний розмір (< 100 нм) є актуальною (рис.1.16).



а)



б)

Рис.1.16 Вплив фракційного складу часток TiN на розмір часток у часі для різного початкового розподілу: (а) нормального; (б) рівномірного[80].

За рахунок розчинення часток також відбувається мікролегування металу швів. Таким чином модифікатор може виконувати функції і інокулятора і елемента, що мікролегує, тобто функції модифікатора першого і другого роду.

Авторами [78-80] встановлено, що для ефективного інокуючого впливу частинки порошку, що модифікують структуру за розміром можуть бути значно більше ніж 10...100 нм: NbN – 1...3 мкм; TiN – 1...3 мкм; TiC – 1...5 мкм.

Однак, слід відзначити, що за умов зварювання частки перебувають у рідкометалевій ванні досить обмежений час, тому для електродугового зварювання складності використання нанорозмірних порошоків залишаються відкритими.

Також для повного ефекту модифікування нанорозмірними частками необхідно забезпечити однорідний розподіл часток по об'єму рідкометалевої ванни; запобігти їх усунення з розплаву за рахунок спливання чи взаємодії з флюсом; забезпечити необхідну змочуваність розплавом, запобігти їх злипанню, коагуляції чи окисленню у процесі зварювання. Для вирішення цих питань, а також дослідженню процесів кристалізації та розвитку фазових перетворень автоматичне дугове зварювання може виступити як адекватна фізична модель [81, 82].

Висновки до Розділу 1, мета роботи та завдання дослідження

1. Виробництво сучасних ВМНЛ сталей сполучено з застосуванням методів зміцнення (термодеформаційне зміцнення, контрольована прокатка) які неможливо застосувати при зварюванні цих сталей. Тому зберігається актуальність пошуку нових методів зміцнення металу зварних швів.
2. Введення у рідкометалеву ванну мікрочастинок хімічних сполук (оксидів, карбідів та титановмістних сполук), що будуть оказувати вплив на кінетику фазових перетворень, процеси кристалізації металу шва та формування мікроструктури представляється перспективним методом підвищення механічних властивостей зварних швів.

3. Вплив мікрочастинок, що модифікують вторинну структуру металу зварного шву не достатньо вивчено і потребує систематичних досліджень з залученням сучасних методик фізичного матеріалознавства, досліджень термодинаміки структурно-фазових перетворень, досліджень процесів первинної та вторинної кристалізації металу, особливостей впливу неметалевих включень різного складу та розміру у формуванні структури та впливу на механічні властивості зварного шва.

В світі вищесказаного сформульовано мета роботи: встановити особливості впливу модифікування дисперсними частинками різних хімічних сполук на кінетику перетворення аустеніту, процеси формування вторинної структури та механічні властивості металу зварних швів ВМНЛ сталей.

Для досягнення мети роботи поставлено наступні завдання дослідження:

1. Визначити вплив модифікування дисперсними частинками на склад і морфологію неметалевих включень та фазових виділень у металі швів ВМНЛ сталей.
2. Дослідити вплив модифікування на термодинаміку перетворення аустеніту. Побудувати термодинамічні діаграми розпаду переохолодженого аустеніту металу модифікованих швів.
3. Дослідити вплив модифікування на хімічний склад, температуру перетворення аустеніту, мікроструктурний склад та механічні властивості металу зварних швів ВМНЛ сталей.
4. Розробити методику оцінки впливу модифікування дисперсними частинками різних хімічних сполук на кінетику фазового перетворення металу швів.
5. Дослідити вплив модифікування на параметри кінетики фазового перетворення.

6. Запропонувати оптимальний склад модифікаторів для забезпечення необхідних механічних властивостей металу шва та провести дослідно-промислові випробування.

РОЗДІЛ 2. Матеріали та методики досліджень

2.1 Матеріали дослідження

З метою дослідження впливу частинок модифікаторів на структурні перетворення металу зварного шву було виконано стикові зварні з'єднання листів ВМНЛ сталі 14ХГНДЦ товщиною 20 мм. Зварювання проводилось на постійному струмі зворотної полярності 190...200 А при напруженні на дузі 31...32 В. Швидкість зварювання забезпечували в межах 10...12 м/ч, погонна енергія складала 26...28 Дж/см. Дугове зварювання виконували у атмосфері захисних газів $Ar + CO_2$ з застосуванням порошкового дроту марки Св-08, діаметром 1,6 мм, коефіцієнт заповнення 18 %. Загальна кількість порошку модифікатора – 0,09 мас. %.

На рис. 2.1 Приведена схема заповнення розділки кромки стикових з'єднань. Проходи з першого по дев'ятий виконували порошковим дротом с базовою системою легування (С-Mn-Cr-Ni-Mo-Si-Cu) без привнесення частинок модифікаторів, а проходи з десятого по вісімнадцятий виконували з введенням частинок.

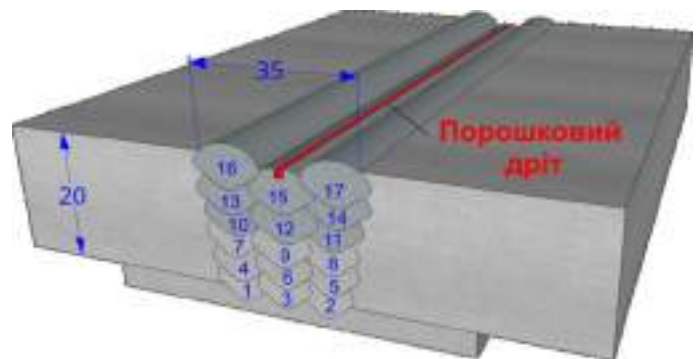


Рис.2.1 Схема накладення валиків при заповненні стикового з'єднання (валики 1-9 без модифікування, валики 10-18 з модифікуванням).

Модифікування металу шва відбувалося через зварювальний порошковий дріт, в осердя якого вводили модифікатори різного складу. Введення модифікаторів проводили за наступною схемою: порошковий дріт з модифікаторами, укладали до розділки кромки, а зварювання проводили зварювальним дротом базового хімічного складу. Особливістю цієї схеми зварювання з модифікуванням металу шву є захист порошку вводимого від прямого контакту з електричною дугою зварювання для запобігання спіканню,

розплавленню та випаровуванню частинок модифікаторів. З отриманих зварних з'єднань вирізали металічні зразки для подальших досліджень.

У якості модифікаторів використали хімічні сполуки карбідів, оксидів, нітридів різних металів, що були отримані засобом механічного дроблення, відновлювального чи самозаймистого синтезу. Загальний вигляд деяких використаних порошків приведено на Рис 2.2.

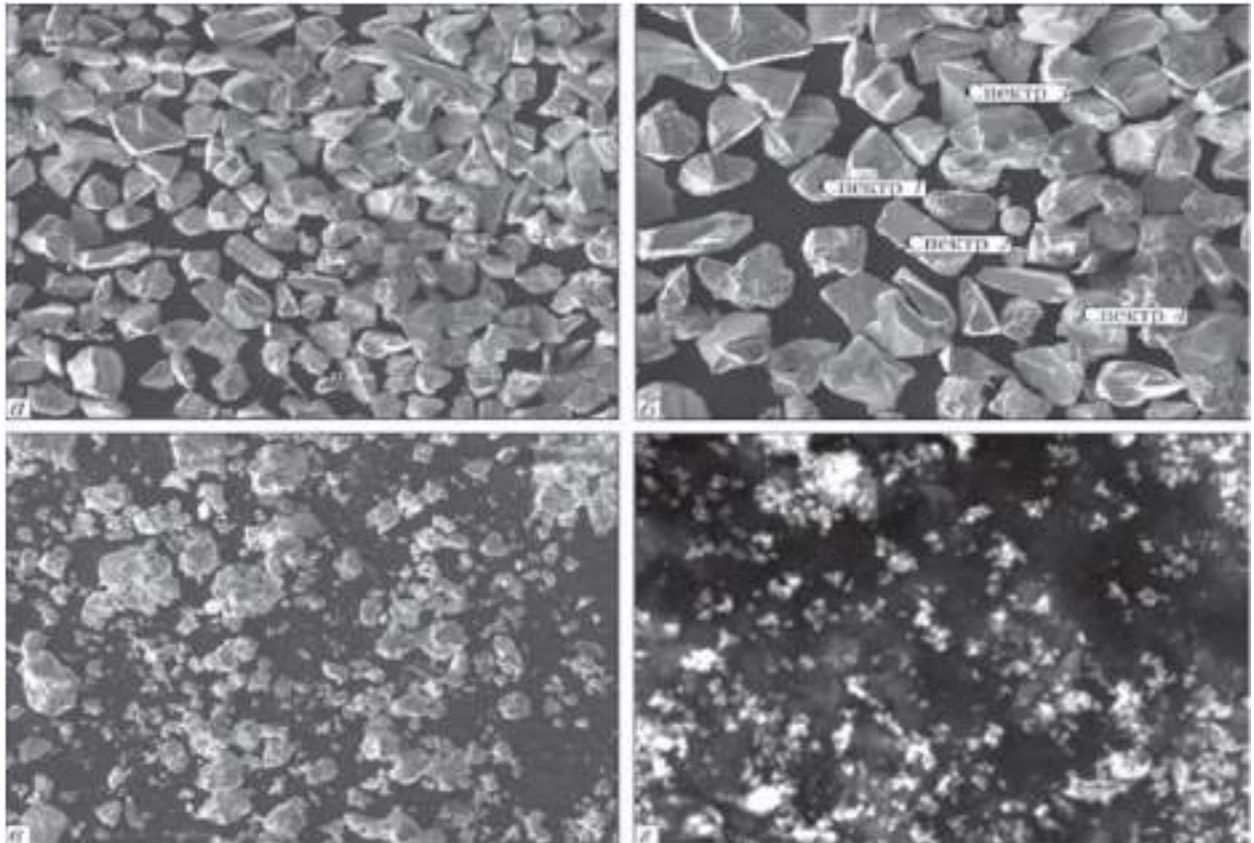


Рис.2.2 Загальний вигляд деяких використаних порошкових матеріалів:

а – TiC, б – SiC; в – TiN, г – ZrO₂; а, б – $\times 300$; в – $\times 500$; г – $\times 30000$

З отриманих експериментальних зварних з'єднань було вирізано металеві зразки для визначення хімічного складу, дослідження кристалічної структури металу шва, його фазового складу, визначення механічних властивостей металу та для термічного моделювання при вивченні термодинаміки перетворень модифікованого металу зварного з'єднання.

У таблиці 2.1 приведено хімічний склад модифікованих швів, а у таблиці 2.2 результати механічних випробувань.

Таблиця 2.1 Хімічний склад металу отриманих зварних з'єднань.

Тип мод.	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	V	Cu	Al	Ti	Nb	Zr
без мод.	0,042	0,34	1,19	0,021	0,02	0,106	2,13	0,282	—	0,72	0,028	0,029	0,004	—
FeTi	0,049	0,298	1,39	0,023	0,015	0,15	2,26	0,25	<0,02	0,44	0,039	0,008	0,006	—
TiN	0,035	0,317	1,4	0,019	0,009	0,14	2,29	0,26	<0,02	0,56	0,036	0,011	<0,002	—
SiC	0,053	0,321	1,2	0,02	0,025	0,22	2,42	0,26	<0,02	0,45	0,025	0,004	0,003	<0,002
TiC	0,046	0,34	1,39	0,021	0,019	0,13	1,7	0,24	<0,02	0,54	0,033	0,011	0,007	—
VC	0,052	0,227	1,21	0,022	0,021	0,14	2,03	0,25	0,07	0,51	0,027	0,004	0,004	—
NbC	0,049	0,253	1,19	0,021	0,02	0,13	2,25	0,27	<0,02	0,55	0,029	0,003	0,075	—
ZrO ₂	0,041	0,288	1,32	0,021	0,024	0,12	1,36	0,25	<0,02	0,37	0,029	0,004	0,004	0,06
TiO ₂	0,035	0,405	1,24	0,016	0,021	0,11	1,97	0,27	0,009	0,68	0,031	0,017	0,002	—
Al ₂ O ₃	0,023	0,424	1,4	0,017	0,023	0,11	2,15	0,29	0,007	0,77	0,032	0,015	0,002	—
MgO	0,031	0,227	1,11	0,025	0,024	0,14	1,85	0,29	—	0,6	0,023	0,03	—	—

Таблиця 2.2 Механічні властивості металу модифікованих зварних швів.

Модифікатор	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ	ψ	KCV, Дж/см ² при T, °C			
	МПа		%		+20	0	-20	-40
без модифікування	693	605	14,5	48,4	97	87	75	53
FeTi	747	690	19	60	74	69	63	61
TiN	712	580	5,3	14,7	55	47	40	—
SiC	775	729	18	60	55	49	44	36
TiC	728	665	19	61	82	72	63	52
VC	780	706	14	56	57	55	52	—
NbC	594	594	3	5,75	44	35	24	—
ZrO ₂	645	556	21	60	116	96	98	82
TiO ₂	709	636	19	57	85	72	60	50
Al ₂ O ₃	728	621	18	54	82	58	50	36
MgO	644	586	19	60	103	—	69	60

2.2 Оптична металогія

Методом металогічного аналізу вивчали структуру зварних швів при відносно невисоких збільшеннях (до $\times 1000$). Дослідження проводили за допомогою металогічного мікроскопа «Неофот-32», оснащеного приставкою для цифрового фотографування. Система реєстрації зображень здійснювалася комп'ютерною програмою «QuickPhoto». Цифрове зображення оброблялося програмою «Atlas».

Підготовку зразків для металографічних досліджень проводили згідно з методиками, що застосовуються в кількісній металографії [83, 84]. Підрахунок структурних складових проводили методом полів по ГОСТ 8233-56.

Метод кількісної металографії застосовували для аналізу зміни розмірів зерна і об'ємної частки структурних складових в залежності від умов зварювання. Для цих цілей використовували лінійний метод Розівалія [84], який базується на принципі Кавальєрі, згідно з яким вимір обсягів тіл (тобто об'ємної частки вимірюваної величини фазових складових) можна замінити не тільки виміром площ, а й довжин відрізків. Точність лінійного методу визначається числом виміряних в процесі аналізу відрізків.

Виявлення мікроструктури здійснювалося шляхом травлення в ніталі (4 % -му розчині азотної кислоти в спирті). Для виявлення частинок перліту і МАК-фази використовувався гарячий розчин пікрату натрію.

ДюрOMETричний аналіз проводили за допомогою мікротвердоміра М-400 фірми LECO. Вимірювання проводили при навантаженні 1 кг при визначенні інтегральної твердості (HV1) металу зразка, а для окремих структурно-фазових складових вимірювання проводили при навантаженні 0,1кг (HV0,1).

Визначення хімічного складу вихідних сталей, металу шва і ЗТВ виконувалося спектральним методом на високоточному вакуумному квантометрі ДФС-51. Точність у визначенні вмісту елементів становила 0,001 % (по важким елементам, сере і фосфору) і 0,01 % по вуглецю.

2.3 Електронна мікроскопія

Аналітичну растрову електронну мікроскопію використовували для вивчення загального характеру розподілу хімічних елементів в зварному з'єднанні, локальних областях зони зварювання, а також для вивчення структури поверхні зламу зварних з'єднань. Для дослідження особливостей структуроутворення і складу в локальних ділянках зварного шва, складу структурних складових і неметалевих включень, а також розподілу включень за розмірами при високих збільшеннях (понад $\times 1000$), використовували скануючу електронну мікроскопію (SEM). Структуру і хімічний склад структурних

складових в зварних швах досліджували на растрових електронних мікроскопах JSM-840 і JSM 35CF, забезпечених системами мікроаналізу Link 860/500 (Link Analytical) і INCA 450 (Oxford Instruments) при наступних параметрах: $U = 20 \text{ кВ}$, $I = 10^{-10} \dots 10^{-7} \text{ А}$.

Зображення отримували в режимі вторинних і оберненорозсіяних електронів. Реєстрація зображень проводили за допомогою комп'ютерної програми захоплення зображення MicroCapture.

Програма дає можливість оцифровувати аналогове зображення з екрану електронно-променевої трубки мікроскопа з подальшою реєстрацією його на комп'ютері у форматі BMP, JPG, TIFF. За допомогою цифрових фільтрів дана програма прибирає небажані артефакти, що виникають на зображенні досліджуваних об'єктів. Цифрове зображення оброблялося програмою ImagePro Plus 6.0.

Для досліджень характерних елементів структури при збільшеннях понад $\times 20.000$ використовували унікальний науковий комплекс Оже-мікрозонд JAMP 9500F, забезпечений системою мікроаналізу INCA 350. Основним перевагою системи аналізу JAMP 9500F є його дуже висока просторова роздільна здатність (до 10 нм) і висока рентгеноспектральна роздільність по мікроаналізу (до 100 нм). Це дозволило вивчати об'єкти мікроструктури і визначати хімічний склад фаз розміром аж до $50 \dots 100 \text{ нм}$.

Метод трансмісійної електронної мікроскопії використовувався для дослідження тонкої (дислокаційної) структури металу шва зварного з'єднання, субструктури, деталей границь зерен та субзерен і т.п.

Пряме дослідження тонкої структури на просвіт проводили на приладі JEM-200 CX (фірми JEOL) при напрузі, що прискорює 200 кВ . Фольги для електронно-мікроскопічних досліджень готували методами електроерозійного різання, подальше стоншення зразків отримували на шліфувальних паперах різної зернистості, а також електролітичним стоншенням підготовлених шайб ($d = 3 \text{ мм}$) в установці ПТФ-2 з подальшим остаточним стоншенням, в розробленій установці іонного стоншення, іонізованими потоками аргону.

Фазовий склад виділень, які виникають, визначали методами мікродифракційного аналізу в трансмісійному електронному мікроскопі JEM-200 CX (локальність методу складає 200-500 Å).

Виконаний комплекс досліджень дозволив провести аналітичні оцінки диференційованого вкладу різних структурно-фазових факторів і параметрів, які формуються в досліджуваних сполуках: параметрів рейкової структури як ширина рейок – h_p , розмір фрагментів субструктури – $d_{фр}$, щільність дислокацій – ρ , розмір часток фазових виділень – d_c та ефективних відстаней між ними – λ_c (як у внутрішніх структурних об'ємах, так і по границях структурних складових). Також виконаний комплекс досліджень дозволив оцінити як зазначені структурно-фазові фактори і параметри впливають на зміну міцності (σ_T) і виявити структурні фактори, що визначають величину локалізованої деформації (ϵ_L), а також характер і розподіл локальних внутрішніх напружень ($\tau_{Л/ВН}$) – потенційних джерел зародження і поширення тріщин в структурних мікрообластях.

Аналітичні оцінки σ_T виконувалися, відповідно до рівняння, що включає відомі залежності Холла – Петча, Орована і ін . [85]:

$$\Sigma\sigma_T = \Delta\sigma_0 + \Delta\sigma_{т.р.} + \Delta\sigma_3 + \Delta\sigma_C + \Delta\sigma_D + \Delta\sigma_{д.у.}, \quad (2.1)$$

де $\Delta\sigma_0$ – опір решітки металу руху вільних дислокацій (напруження тертя решітки або напруження Пайерлса – Набарро); $\Delta\sigma_{т.р.}$ – зміцнення твердого розчину легуючими елементами (твердорозчинне зміцнення); $\Delta\sigma_3$, $\Delta\sigma_C$ – зміцнення за рахунок зміни величини зерна і субзерна, відповідно до залежності Холла – Петча (зернограничного і субструктурного зміцнення); $\Delta\sigma_D$ – дислокаційне зміцнення, що обумовлено міждислокаційною взаємодією; $\Delta\sigma_{д.у.}$ – зміцнення за рахунок дисперсних частинок по Оровану (дисперсійне зміцнення).

Величину локалізованої деформації (ϵ_L) визначали по залежності Конрада[86]:

$$\epsilon_L = \alpha_1 \rho b L \quad (2.2)$$

де α_1 – коефіцієнт, що зв'язує деформацію розтягування зі зсувною деформацією, що дорівнює 1,4; ρ – щільність дислокацій; b – вектор Бюргерса; L – середня відстань переміщення дислокацій в процесі навантаження.

Оцінка величини локальних внутрішніх напружень в залежності від структурних чинників визначалася по щільності і розподілу дефектів кристалічної решітки по залежності для $\tau_{л/вн}$ [86]:

$$\tau_{л/вн} = G b h \rho / \pi (1 - \nu) \quad (2.3)$$

де G – модуль зсуву; b – вектор Бюргерса; h – товщина фольги (2×10^{-5} см); ν – коефіцієнт Пуассона; ρ – щільність дислокацій. Далі отримані значення $\tau_{л/вн}$ зіставлялися з теоретичною міцністю ($\tau_{теор} \sim G/10 = 84000$ МПа).

2.4 Рентгеноструктурний фазовий аналіз

Для визначення фазового складу виділень в металі швів ВМНЛ сталей, параметрів і кількості залишкового аустеніту і МАК-фази, зміни параметрів кристалічної решітки при твердорозчинному зміцненні використовували метод рентгеноструктурного фазового аналізу (РСФА).

Рентгенографічні дослідження швів проводили в монохромному випромінюванні $Cu K\alpha$. Як монохроматора використовували монокристал графіту, встановлений на дифрагованим пучку. Дифрактограми знімали методом покрокового сканування в інтервалі кутів $2\theta \approx 10 \dots 120^\circ$. Крок сканування становив $0,05^\circ$, час експозиції – 3 ... 9 с. Під час зйомки зразок обертався навколо нормалі до площі зразка. Обробку даних дифрактометричних вимірювань проводили з використанням програми Match! 2.0 для автоматичного визначення утворюються фаз. Мінімальна кількість визначається фази $\sim 1\%$.

2.5 Рентгеноспектральний мікроаналіз

За допомогою методу мікрорентгеноспектрального аналізу (РСМА) досліджували хімічну неоднорідність і розподіл елементів в зварному шві, склад неметалевих включень і окремих структурних складових на растровому електронному мікроскопі з рентгенівським мікроаналізатором

енергодисперсійного типу INCA 450. Режими роботи установки: прискорює напруга – 20 К V, струм зонда – 20 mA, діаметр зонда для дослідження розподілу елементів – 1-2 мкм.

Інформацію про локальний хімічний склад (в атомних і масових відсотках) отримували в результаті крапкового аналізу і усереднення по 3-5 точкам в найбільш характерних ділянках структури. Як калібрувальних еталонів використовували набір стандартів наданих фірмою Oxford Instruments. Помилка аналізу з використанням енергодисперсійного рентгенівського спектрометра на кристалі PentaFETx3 становила 0,5 ... 1,0 % (для елементів вище Na) і 5 ... 10 % (для C, O).

2.6 Термічні випробування на установці Gleeble 3800

Комплекс моделювання термодформаційного стану металу дозволяє імітувати фізичні дії, яким піддається метал, в процесі обробки вельми широкого спектру технологій: прокатки, штампування, кування, осаду (пресування), термічної обробки, наплавлення, процесів плавлення і кристалізації і зварювання.

Комплекс дозволяє проводити випробування на розрив, на стиск при підвищеній температурі, випробування визначенням температури нульовий пластичності, дилатометричні випробування, та інше. Моделювання різних технологічних процесів здійснюється за рахунок об'єднання в єдиний комплекс термічної, механічної системи, цифрової системи управління і реєстрації.

2.6.1 Моделювання термічного впливу зварювання

Для вивчення кінетики розпаду переохолодженого аустеніту досліджуваних сталевих композицій були проведені дилатометричні випробування на комплексі GLEEBLE 3800.

Для експерименту металеві зразки циліндричної форми, довжиною 76 мм та діаметром 6 мм, було вирізано з різних композицій зварних з'єднань, що у свою чергу, було отримано із застосуванням різних типів модифікаторів. Зразки було вирізано так щоб центральна частина зразка співпадала з зоною зварного шва (рис. 2.3).

У подальшому зразок нагрівали та охолоджували по заданому термічному циклу в ході якого проводили запис дилатометричних даних. Дилатометричні випробування проводились у вакуумній камері. Принципова схема дилатометричного дослідження на установці GLEEBLE 3800 представлена на рис.2.4.

Нагрів металевого зразка у установці GLEEBLE 3800 відбувається за рахунок проходження через зразок постійного електричного струму. Охолодження зразка відбувається за рахунок мідних затисків, що охолоджуються. Затискачі переміщуються вільно один від одного по поздовжній направляючій, що дозволяє уникнути виникнення термічних деформацій.

Затискачі мають ширину захвату в 30,5мм і охоплюють зразок з двох сторін від країв, залишаючи 15мм вільного простору. Ці ж затиски забезпечують токопідведення, що дає можливість нагрівання металевого зразка за рахунок пропускання через нього постійного електричного струму. Таким чином, нагрівання зразка здійснюється – за рахунок джоулевого тепла, а охолодження - за рахунок теплопровідності. Контроль електричної потужності

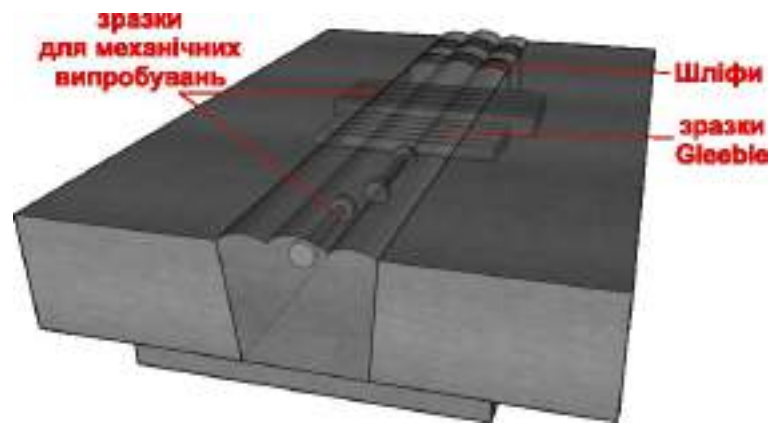


Рис.2.3 Схема вирізки зразків з металу зварного шву для різних досліджень.

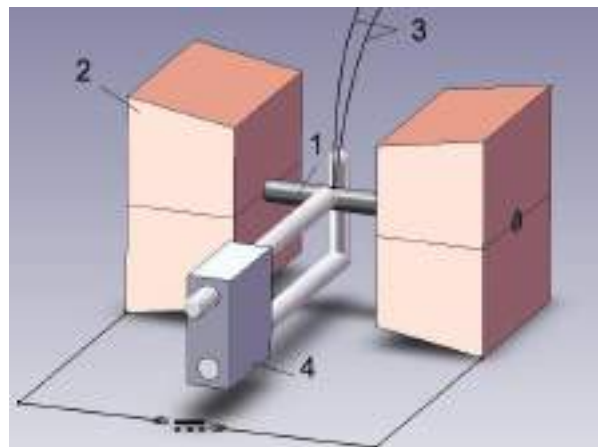


Рис.2.4 Дилатометричне випробування на установці GLEEBLE 3800: 1 – металевий зразок; 2 – мідні затискачі, що охолоджуються; 3 -термопара; 4 – дилатометр.

нагрівання і тобто контроль відтворення заданого термічного циклу здійснюється по показанням термопари у автоматичному режимі силами контрольних блоків установці.

Для вивчення термокінетики перетворення переохолодженого аустеніту металу зварного шва було обрано п'ять термічних циклів, що відрізнялись швидкістю охолодження в інтервалі температур 600-500 °C і складала відповідно: 5 °C/c; 10 °C/c; 17 °C/c; 30 °C/c; 45 °C/c. Для позначення інтервалу швидкості охолодження по тексту роботі використовують символ $W_{6/5}$, де «6/5» позначає температурний інтервал визначення швидкості.

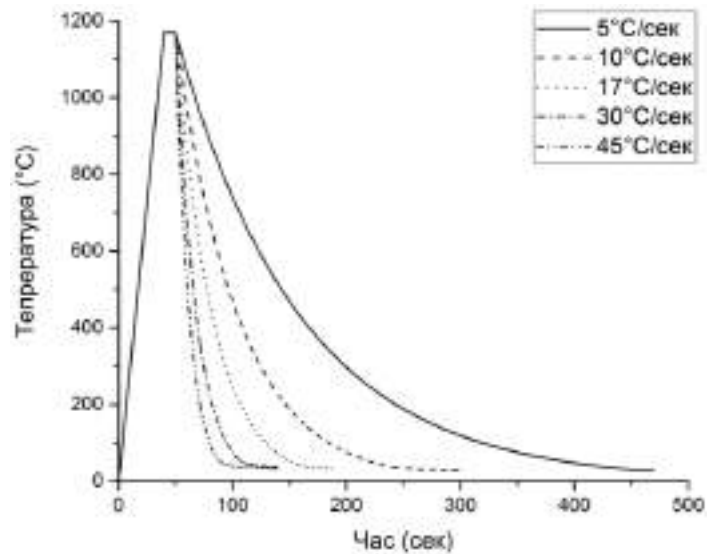


Рис.2.5 Використані у моделюванні термічні цикли з швидкостями охолодження в інтервалі температур 600-500 °C: 5 °C/c; 10 °C/c; 17 °C/c; 30 °C/c; 45 °C/c.

Характер охолодження задавався у відповідності до закону Ньютона-Ріхмана, що описує охолодження тіла за рахунок тепловіддачі [87]. Загальна математична залежність по якій проводився розрахунок термічних циклів на етапі охолодження виглядає наступним чином:

$$T(t) = T_{\text{серед.}} + (T_{\text{макс.}} - T_{\text{серед.}})e^{-rt} \quad (2.4)$$

де $T(t)$ – температура тіла в момент часу t , $T_{\text{серед.}}$ – температура середовища, $T_{\text{макс.}}$ – максимальна температура нагріву чи початкова температура охолодження; r – завжди позитивна константа, що пов'язана з теплоємністю матеріалу і визначає швидкість охолодження.

2.6.2 Аналіз дилатометричних даних

Дилатометричний метод засновано на вимірюванні зміни об'єму твердого тіла при зовнішньому впливі (тепла, тиску, магнітного поля та інш.)[88]. Для

металів аналіз дилатометричних даних дозволяє визначити критичні температури фазових переходів пов'язаних з перебудовою кристалічної решітки у ході нагрівання та охолодження. Для визначення критичних температур дилатометричні дані представляють у вигляді графіку залежності зміни лінійного розміру зразка (у даному випадку діаметру D циліндричного зразка) від температури $D(T)$ (рис. 2.6 а). Криву, що відповідає зміні об'єму в залежності від температури називають – дилатограма.

Постійна зміна об'єму при постійній зміні температури обумовлюється тепловим розширенням металу і виглядає на дилатограмі умовно лінійними ділянками. Зміна об'єму при фазовому перетворенні обумовлена перебудовою кристалічної решітки металу, що супроводжується зміною об'єму металу [89] і виглядає на дилатограмі як перегін. Визначення критичних температур фазового перетворення полягає у встановленні температурних точок на дилатограмі, у яких, на фоні ефекту теплового розширення металу, спостерігається зворотна зміна об'єму за рахунок структурно-фазового перетворення. Для визначення критичних температур до умовно лінійних ділянок дилатограми, що передують і посліdkують перетворенню, проводять дотичні [90]. Температури у яких залежність вихиляється від дотичних свідчать про початок чи закінчення структурно-фазового перетворення.

Однак метод дотичних має ряд недоліків, у тому числі – чутливість визначення критичних температур в залежності від вибору температурного інтервалу лінійної ділянки дилатограми для проведення дотичної [91] (рис. 2.6 а).

Для уточнення методу дотичних використовують метод диференційного аналізу дилатометричних даних [92, 93], суть якого полягає у тому, що визначення критичних температур методом дотичних проводять на графіку залежності першої похідної зміни розміру зразка по температурі. Однак цей метод також відзначається варіабельністю у визначенні критичних температур (рис. 2.6 б).

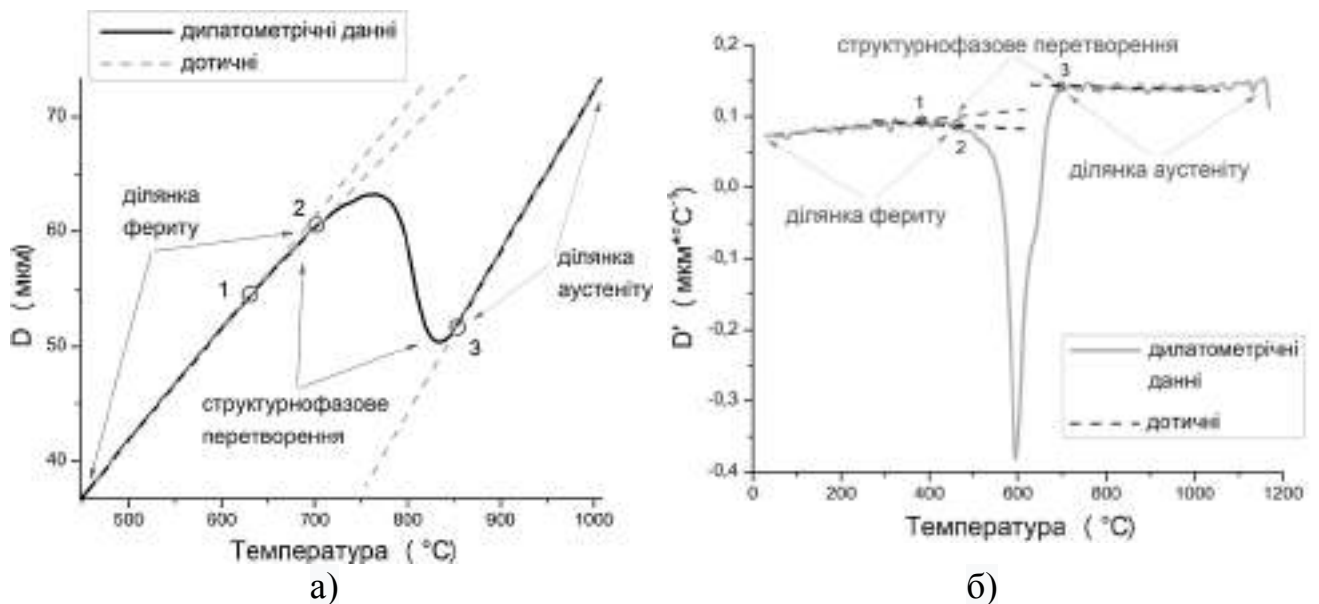


Рис.2.6 Визначення критичних температур перетворення методом дотичних: а) на графіку залежності дилатометричних даних від температури; б) на графіку залежності першої похідної дилатометричних даних від температури. Точки 1, 2 та 3 – критичні температури перетворення, що можна отримати методом дотичних.

Збільшення температурного інтервалу для проведення дотичної знижує варіабельність у визначенні місця прилягання дотичної до дилатограми, і відповідно, у визначенні температури початку (чи закінчення) перетворення аустеніту на фоні термічного розширення сталі при зміні температури. У довідковій літературі значення коефіцієнтів термічного розширення сталей приводиться для ряду інтервалів температур. У роботі [94] відзначається, що при визначенні коефіцієнта термічного розширення сталі температурний інтервал достатньо обрати ≈ 50 °C. Однак, залежність коефіцієнту термічного розширення сталі від температури не є лінійною залежністю [95] і використання лінійної функції (дотичної) не відповідає самому фізичному явищу термічного розширення твердих тіл.

З огляду на вищесказане, у цій роботі використано новий метод визначення критичних температур, суть якого полягає у апроксимуванні залежності коефіцієнту теплового розширення від температури.

Як відомо [96], теплоємність та теплове розширення твердих тіл пов'язані і підходи при апроксимуванні залежності теплоємності від температури можуть бути використані для теплового розширення. Емпірична залежності теплоємності від температури [97-99] може бути виражена поліномом непарних ступенів. Ми знайшли, що найкращі результати показує застосування поліномів наступного вигляду:

$$F(T)_\alpha = a_1T + a_2T^3 + a_3T^5 + a_4 \quad (2.5)$$

$$F(T)_\gamma = a_1T + a_2T^3 + a_3T^5 + a_4 \quad (2.6)$$

де $F(T)_\alpha$, $F(T)_\gamma$ – апроксимована функція залежності теплового розширення фериту чи аустеніту, T – температура, a_{1-4} – константи. Тому для апроксимування залежності, що описує характер теплового розширення фериту чи аустеніту ми використали таку залежність (рис.2.7).

Отримані залежності описують поведінку металу навколо центра зародка нової фази і з більшою точністю дозволяють описати характер термічного розширення поблизу критичної температурної точки, що у свою чергу підвищують точність визначення у порівнянні з методами дотичних.

Відомий [88] метод вимірювання об'ємного ефекту перетворення, тобто вимірювання наскільки змінився розмір металічного тіла лише за рахунок перетворення на фоні постійної зміни коефіцієнту теплового розширення.

На графіку першої похідної зміни розміру зразка по температурі (рис. 2.8 а) в температурному інтервалі перетворення вимірюють площу (S), що

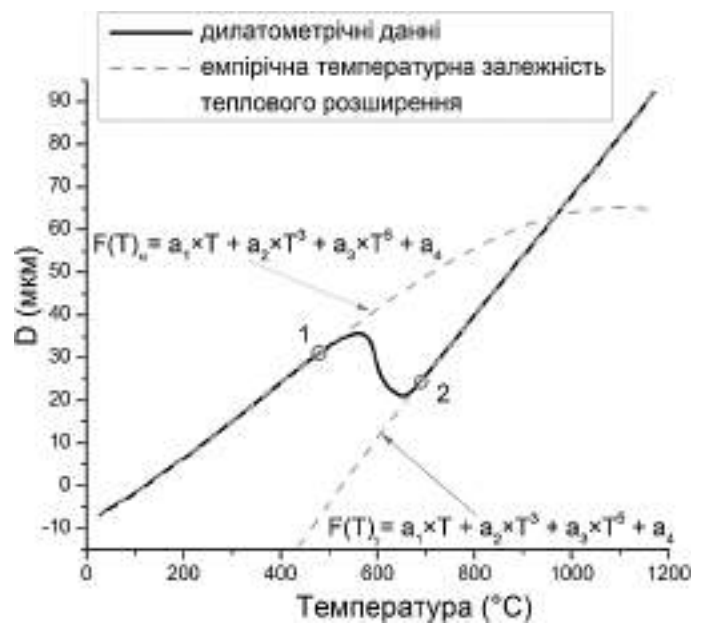


Рис.2.7 Апроксимування залежності термічного розширення фериту $F(T)_\alpha$ та аустеніту $F(T)_\gamma$.

обмежена з одного боку кривою дилатометричних даних, а з іншого – лінією, що відображає поступову зміну коефіцієнту термічного розширення (лінія $\alpha'-\gamma'$).

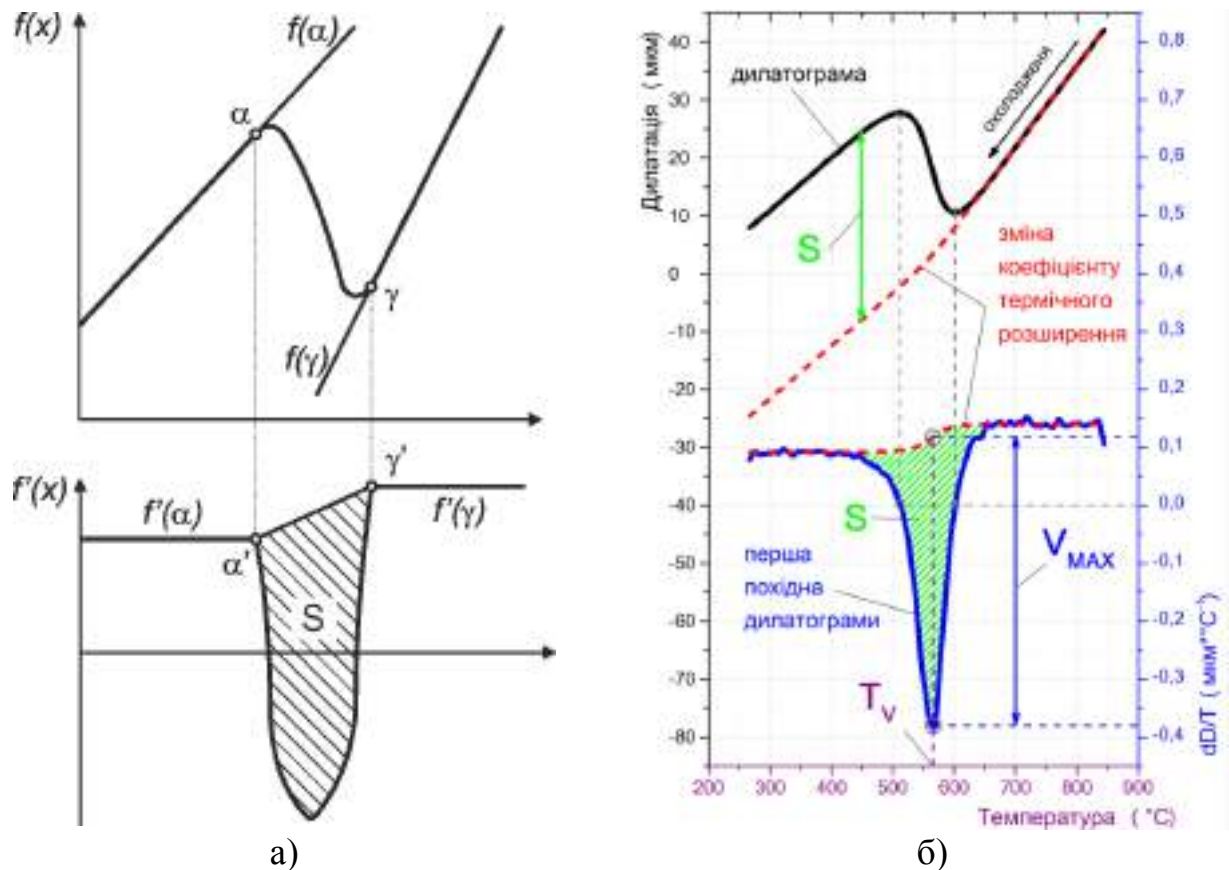


Рис.2.8 Метод визначення об'ємних параметрів перетворення

Вочевидь, що зміна коефіцієнту термічного розширення не буде мати лінійного вираження на графіку $D'(T)$. Зміна коефіцієнту термічного розширення відбувається разом з перебудовою кристалічної решітки в ході структурно-фазового перетворення. Логічним буде припустити, що в залежності від об'ємної кількості аустенітної чи бейнітної (феритної) фази у ході перетворення і буде змінюватись коефіцієнт термічного розширення (від значень, що відповідають аустенітній решітці до значень що відповідають феритній при охолодженні і, навпаки, – при нагріванні).

Уточненням методу вимірювання об'ємного ефекту перетворення може стати використання залежності об'ємної долі нової фази, що утворюється при перетворенні. В цьому випадку зміну коефіцієнту термічного розширення при структурно-фазовому перетворенні у координатах $D'(T)$ можна виразити наступним рівнянням (рис. 2.8 б):

$$K(T) = k_{\gamma} - V(T)/100 \times (k_{\gamma} - k_{\alpha}) \quad (2.7)$$

де $V(T)$ – температурна залежність кількості фази; k_{α} и k_{γ} значення коефіцієнту термічного розширення при критичній температурі фериту та аустеніту відповідно.

Температурну залежність кількості фази можна визначити наступною залежністю:

$$V(T) = 100\% * (F(T)_{\gamma} - D(T)) / (F(T)_{\gamma} - F(T)_{\alpha}) \quad (2.8)$$

де $D(T)$ – числення значення дилатограми при температурі T .

Окрім значення об'ємного ефекту перетворення, критичних температур перетворення дилатометричні дані несуть в собі значення такої величини, як інтенсивність перетворення. Структурно-фазове перетворення починається з зародків рекристалізації та поширюється з деякою швидкістю, що обумовлена дифузією вуглецю та іншими факторами, такими як щільність дислокацій та розмір зерна. В залежності від характеру формування та росту структурно-фазових елементів, що формуються при рекристалізації, в залежності від їх співвідношення перетворення може протікати з різною інтенсивністю, чи, якщо можна так сказати, з різною швидкістю (що не зовсім вірно, бо швидкість охолодження в реальних умовах не постійна, тобто не має лінійної залежності від часу). Інтенсивність перетворення, це порівняльний параметр, якій показує на скільки зміна розміру зразка, що відбувається за рахунок перебудови кристалічної решітки, відрізняється від зміни розміру зразка, що відбувається внаслідок теплового розширення металу.

Параметрами інтенсивності перетворення є об'ємний ефект перетворення – S , максимальне значення інтенсивності – V_{MAX} , а також температура максимальної інтенсивності – T_V .

Критичні температури початку і кінця структурно-фазового перетворення дають неповну інформацію про кінетику перетворення. Температурний початок рекристалізації обумовлено такими факторами, як хімічний склад металу, ступень переохолодження, розмір і склад неметалевих включень, розмір аустенітного зерна. Метал зразка, що вирізано з зварного шва, має певну

сегрегацію хімічних елементів, окрім того існує дендритна ліквідація, що, при інших рівних умовах, призводить до того, що рекристалізація починається з ділянок металу, що не відповідає деякому усередненому складу. Тому температури початку і кінця перетворення, навіть при доволі точному визначенні, потребують повторних випробувань і усереднені результати таких випробувань дають уявлення про загальну тенденцію для даного матеріалу.

Параметр T_V достатньо точно відображає характер перетворення, коли в перетворення залучено максимальна кількість металу. Температура максимальної інтенсивності більш корисна, коли необхідно порівняти чисельні фактори впливу на температуру перетворення. S , V_{MAX} та T_V є параметрами кінетики фазового переходу, що характеризують деформацію пов'язану з перебудовою кристалічної решітки. Оцінка S , V_{MAX} та T_V для модифікованого металу швів та порівняння отриманих значень з значеннями металу шву без модифікування дозволяє визначити вплив модифікування на кінетику фазового перетворення.

Метод може бути використаний для створення програмного забезпечення для машинного аналізу дилатометричних даних у автономному режимі. Розробка цього нового методу аналізу дилатометричних даних була зроблена під час виконання цієї роботи.

Висновки до Розділу 2

1. Для оцінки впливу модифікування на кінетику фазового перетворення сформульована характеристика - інтенсивність фазового перетворення та параметри цієї інтенсивності: величина максимальної інтенсивності перетворення ($\text{мкм}/^\circ\text{C}$) і температура максимальної інтенсивності перетворення.
2. Розроблено метод оцінки впливу модифікування на кінетику структурно-фазового перетворення, що на ряду з визначенням критичних температур перетворення включає визначення параметрів об'ємної деформації, при

перебудові кристалічної решітки, таких як: величина та температура максимальної інтенсивності перетворення та об'ємний ефект перетворення.

3. У процесі роботи було розроблено новий метод аналізу дилатометричних даних, що до визначення температур початку та кінця фазового перетворення переохолодженого аустеніту. Запропонована методика визначення критичних температур фазових перетворень з використанням асимптотичних поліномів 5-го рахунку дозволила проводити визначення критичних температур у машинному (автономному) режимі.
4. Використані при вдосконаленні методу принципи дозволяє зробити його перспективним для створення програмного забезпечення для автономного машинного визначення критичних температур структурно-фазових перетворень.

РОЗДІЛ 3. Вплив модифікування на формування вторинної кристалічної структури зварних з'єднань ВМНЛ сталей

Вплив модифікування дисперсними частинками (ДЧ) металу зварного шву на первинну, дендритну кристалічну структуру розглянуто дуже повно у роботі Єрмоленко Д.Ю. [100], Відзначена роль у цьому впливу значення куту змочування мікрочастинки у рідкометалевій ванні. Однак ДЧ приймаючи участь у процесу кристалізації і формуванні первинної кристалічної структури також приймають участь у процесах рекристалізації в твердому стані.

В даній роботі розглянуто вплив модифікування дисперсними частинками на особливості вторинної мікроструктури, що формується при структурно-фазовому перетворенні металу зварного з'єднання.

Як було вказано в Розділі 2 було виконано серію опитних зварних з'єднань з привнесенням мікрочастинок та без модифікування. З усіх отриманих з'єднань було обрано частину для детального дослідження . Хімічний склад металу зварного шву обраних зразків представлено в Табл.2.1.

3.1 Результаті дослідження кристалічної мікроструктури металу модифікованих зварних швів із застосуванням методів оптичної металографії

Для всіх досліджених зразків металу швів зварних з'єднань спостерігається формування різних структурних складових таких як бейніт верхній (БВ), бейніт нижній (БН), ферит Відманштеттена (ФВ), голчастий ферит (ГФ), ферит по границям зерен (ЗГФ), ферит всередині зерна (ВЗФ), виділення мартенситу (М), об'ємна частка яких відрізняється для кожного зразка. Окрім того, у металі зразків спостерігається певна кількість неметалевих включень, розподіл яких за розміром також відрізняється для кожного зразка (розглянуто у Розділі 4).

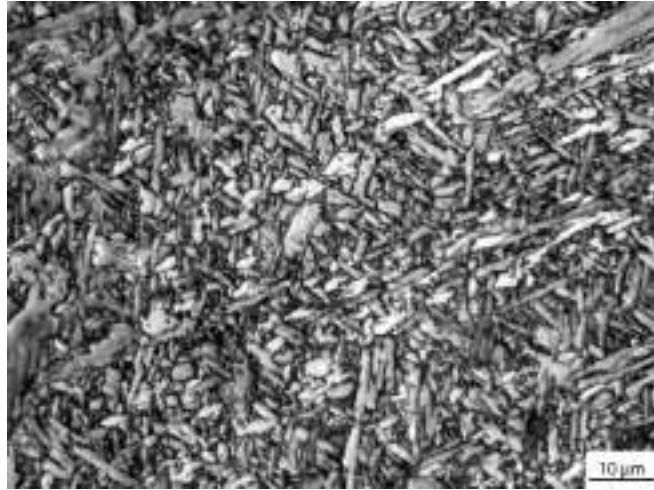


Рис. 3.1 Мікроструктура металу шву без модифікування.

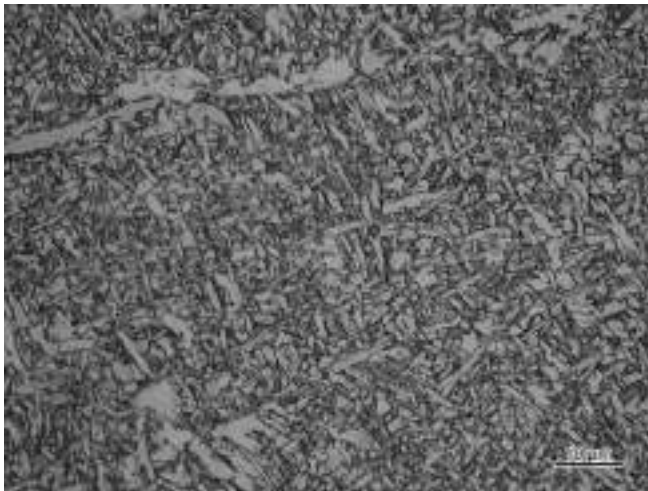


Рис.3.2 Мікроструктура металу шву, що модифіковано частинками FeTi.

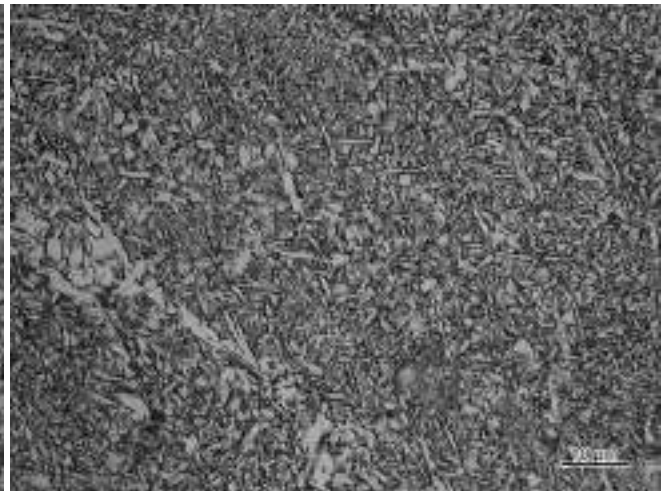


Рис.3.3 Мікроструктура металу шву, що модифіковано частинками TiN.

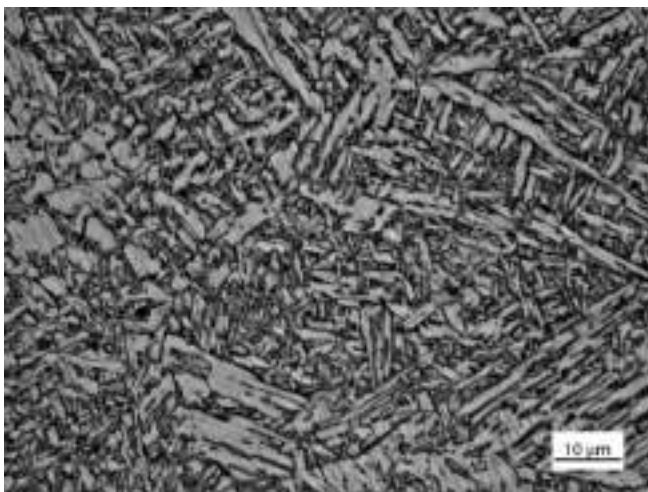


Рис.3.4 Мікроструктура металу шву, що модифіковано частинками SiC.

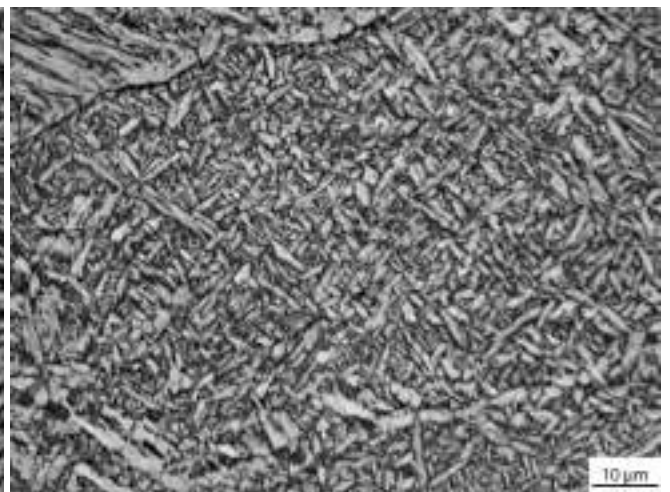


Рис.3.5 Мікроструктура металу шву, що модифіковано частинками TiC.

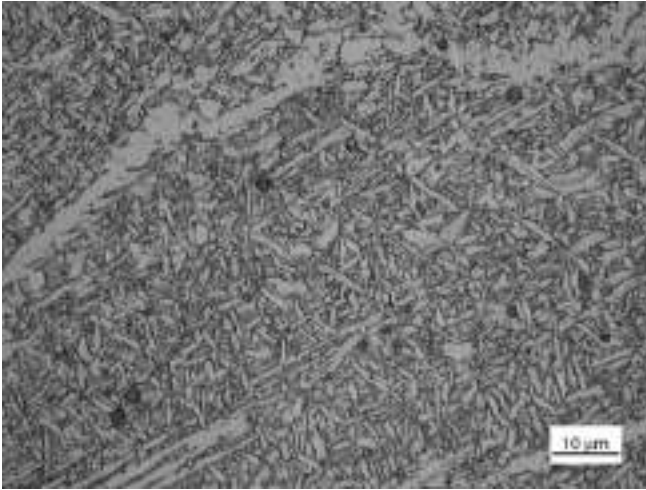


Рис.3.6 Мікроструктура металу шву, що модифіковано частинками VC.

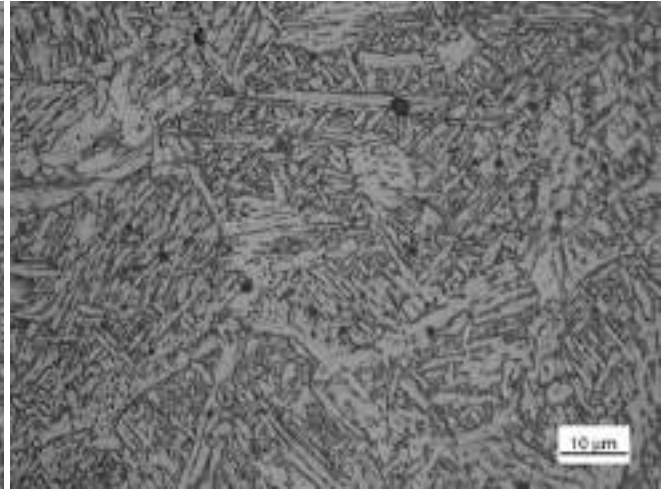


Рис.3.7 Мікроструктура металу шву, що модифіковано частинками NbC.

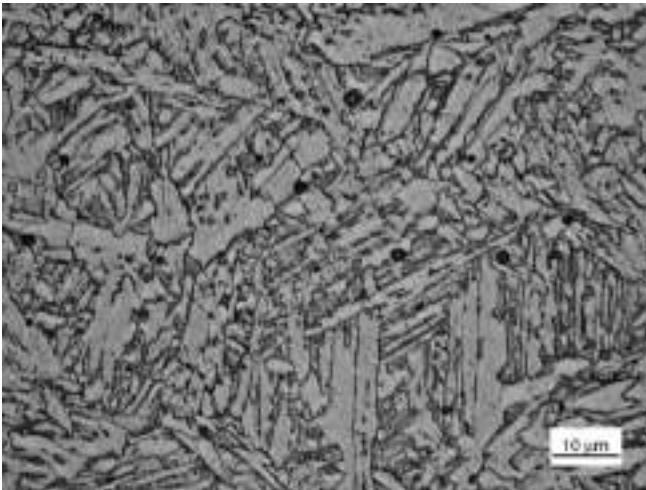


Рис.3.8 Мікроструктура металу шву, що модифіковано частинками ZrO₂.

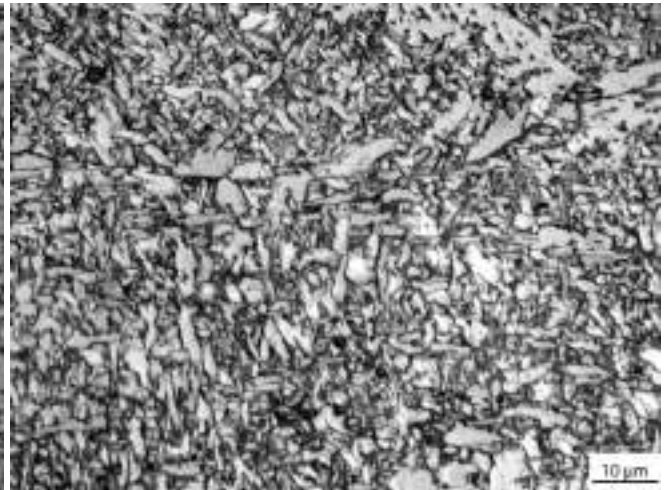


Рис.3.9 Мікроструктура металу шву, що модифіковано частинками TiO₂.

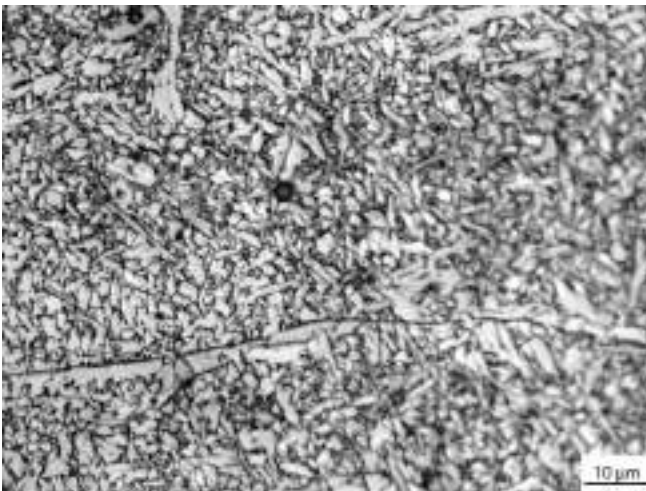


Рис.3.10 Мікроструктура металу шву, що модифіковано частинками Al₂O₃.



Рис.3.11 Мікроструктура металу шву, що модифіковано частинками MgO.

На рис.3.2-3.11 представлено приклади характерних мікроструктур для металу модифікованих швів, а також для металу отриманого без введення частинок модифікаторів (рис 3.1).

Результаті розрахунку структурно-фазового складу металу швів, що було модифіковано ДЧ представлено в таблиці 3.1 (аналіз отриманих закономірностей приведено у Розділ 5).

Таблиця 3.1 Результати розрахунку структурно-фазового складу модифікованого металу зварних швів

	ЗГФ	ВЗФ	ГФ	БВ	БН	ФВ	М	Ф	Б	Ф/Б
без мод.	10	17	65	—	8	—	—	27	73	0,369
FeTi	9	14	60	7	8	2	—	23	77	0,298
TiN	3	2	—	—	88	—	7	5	88	0,056
ZrO ₂	5	25	18	15	37	—	—	30	70	0,428
TiO ₂	11	14	58	9	8	—	—	25	75	0,333
Al ₂ O ₃	11	15	3	56	10	5	—	26	74	0,351
MgO	13	18	23	18	22	6	—	31	69	0,449
SiC	5	7	—	—	88	—	—	12	88	0,136
TiC	13	9	64	3	4	5	2	22	76	0,289
VC	9	13	—	57	16	2	3	22	75	0,293
NbC	6	10	—	43	9	11	21	16	63	0,253

Примітка: БВ – бейніт верхній; БН – бейніт нижній; ФВ – ферит Відманштеттена; ГФ – голчастий ферит; ЗГФ – ферит по границям зерен; ВЗФ – ферит всередині зерна; М – виділення мартенситу; Ф – загальна кількість феритної фази (ЗГФ + ВЗФ); Б – загальна кількість бейнітної фази (ГФ + БВ + БН + ФВ); Ф/Б – відношення загальної кількості феритної фази до загальної кількості бейнітної фази.

Морфологія структурних складових виявилась доволі різноманітною і важкою для порівняння. Для уніфікації і подальшого аналізу результатів розрахунку співвідношення структурних складових феритні і бейнітні складові були об'єднані в окремі групи «ферит» та «бейніт» не розглядаючи конкретну форму бейніту, а лише відмічаючи його наявність.

3.2 Результаті дослідження тонкої мікроструктури металу модифікованих зварних швів з застосуванням методів мікродифракційної електронної трансмісійної мікроскопії

За допомогою методів мікродифракційної електронної трансмісійної мікроскопії проведено детальні дослідження тонкої структури, що формується: субструктури, параметрів рейок, розподілу і розмірів фазових виділень, зміни дислокаційної щільності металу модифікованих зварних з'єднань, а також для порівняння металу шву без модифікування.

3.2.1 Особливості тонкої мікроструктуру металу шву без модифікування

Для металу швів зразків без модифікування характерно формування бейніто-мартенситної структури при деякій її фрагментації (рис.3.12). Бейнітна складова представлена переважно бейнітом нижнім (БН) (більше 50 %) і верхнім (БВ). Також зафіксовано до 10 % мартенситної складової (М) та до 10 % фериту (Ф) (рис. 3.14).

Параметри тонкої структури бейнітної та мартенситної складових наступні:

- ширина рейок (h_p) h_p (БН) $\sim 0,5 \dots 1,4$ мкм; h_p (БВ) $\sim 0,5 \dots 1,5$ мкм; h_p (М) $\sim 0,5 \dots 1,7$ мкм;
- розмір фрагментів $d_{фр}$ (БН) $\sim 0,4 \dots 1,5$ мкм;
- розмір субзерна фериту d_c (Ф) $\sim (1,25 \dots 1,75) \times (1,5 \dots 2,5)$ мкм;
- розмір дисперсних частинок фазових виділень по об'єму металу $d_q \sim 0,01 \dots 0,07$ мкм, відстані між ними $\lambda_q \sim 0,05 \dots 0,17$ мкм;
- щільність дислокацій по внутрішнім об'ємам рейкової структури бейнітної складової $\rho \sim (4 \dots 6)10^{10} \text{ см}^{-2}$ при порівняно рівномірному її розподілі.

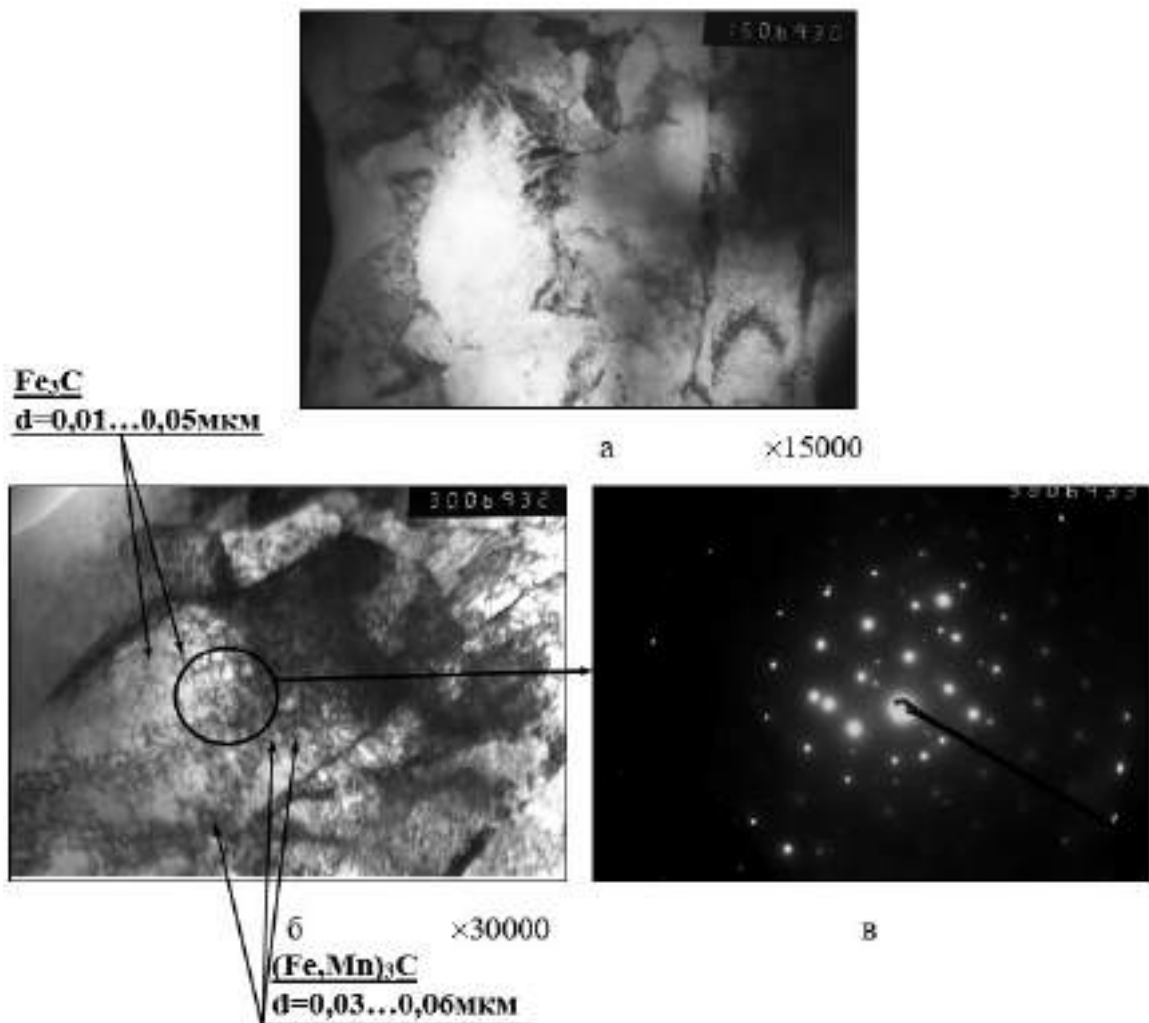


Рис.3.12 Тонка структура металу шва зварного з'єднання без модифікування.

Дифракційними методами дослідження тонкої фольги виявлено кілька типів фаз. Аналіз дифракційних картин (стехіометричного складу фаз), а також їх розмірів і розподілу (за об'ємом рейкових структур або по їх границям тощо) показав наступне. У середині бейнітно рейкових структур чітко проглядаються частинки фаз дисперсних розмірів ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,01 \dots 0,07 \mu\text{m}$) карбідного типу – переважно стехіометрії Fe_3C ; $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$, а також частинки MnSiO_3 (рис.3.12,13).

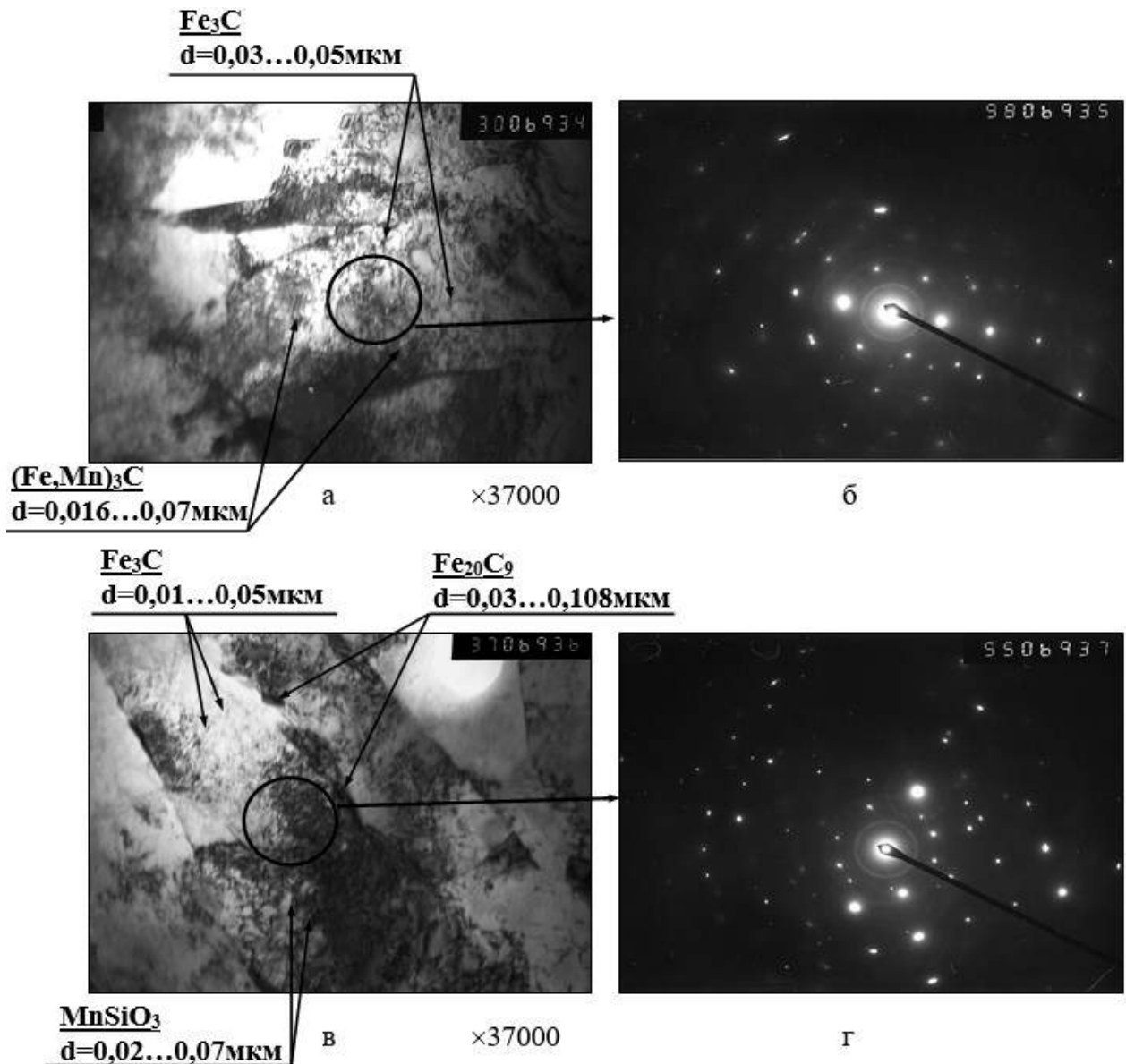


Рис.3.13 Тонка структура металу шва зварного з'єднання без модифікування.

Для внутрішніх мікрооб'ємів рейкової структури характерна порівняно невисока щільність дислокацій (ρ): $\rho \sim (4 \dots 6) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Формування ланцюжків дисперсних фазових виділень ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,016 \dots 0,1 \text{ мкм}$) карбідного типу Fe_{20}C_9 спостерігається по границях рейкової субструктури бейніту. Поодинокі скупчення фазових виділень більших розмірів ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,03 \dots 0,2 \text{ мкм}$) Fe_{20}C_9 і Cr_3C_2 присутні у субструктурі феритної складової, де спостерігається фрагментація.

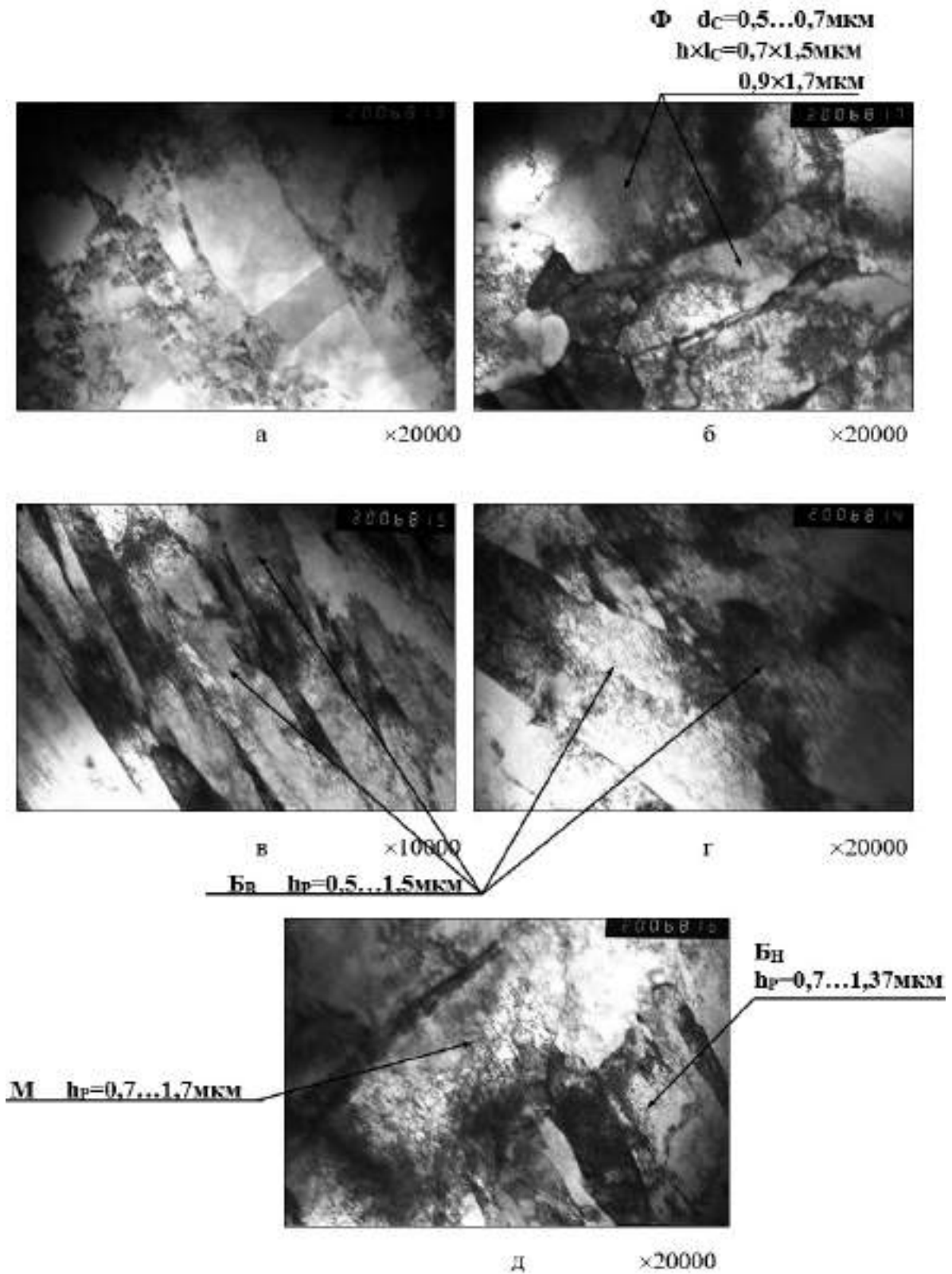


Рис.3.14 Тонка структура металу шва зварного з'єднання без модифікування.

Таким чином, метал швів без модифікування характеризується дрібнозернистою структурою при деякій її фрагментації, формуванням усередині-об'ємних дисперсних фаз при рівномірному розподілі щільності

дислокацій за об'ємом металу, що, мабуть, повинно забезпечувати високий рівень механічних властивостей. Однак наявність дисперсних фаз по границях рейкової субструктури можливо сприятиме до крихкості і відповідно зниження тріщиностійкості.

3.2.2 Особливості тонкої мікроструктуру металу шву металу шву, що модифіковано частинками FeTi

Детальними дослідженнями тонкої структури металу швів зварних з'єднань, що модифіковано FeTi встановлено, що в металі швів зразків формується в основному бейніто-мартенситна структура при незначній її фрагментації. Бейнітна складова представлена переважно БВ (більше 50 %) та БН (близько 30 %). Спостерігається структура М (до 10 %) та Ф (близько 5 %) (рис.3.15-3.17).

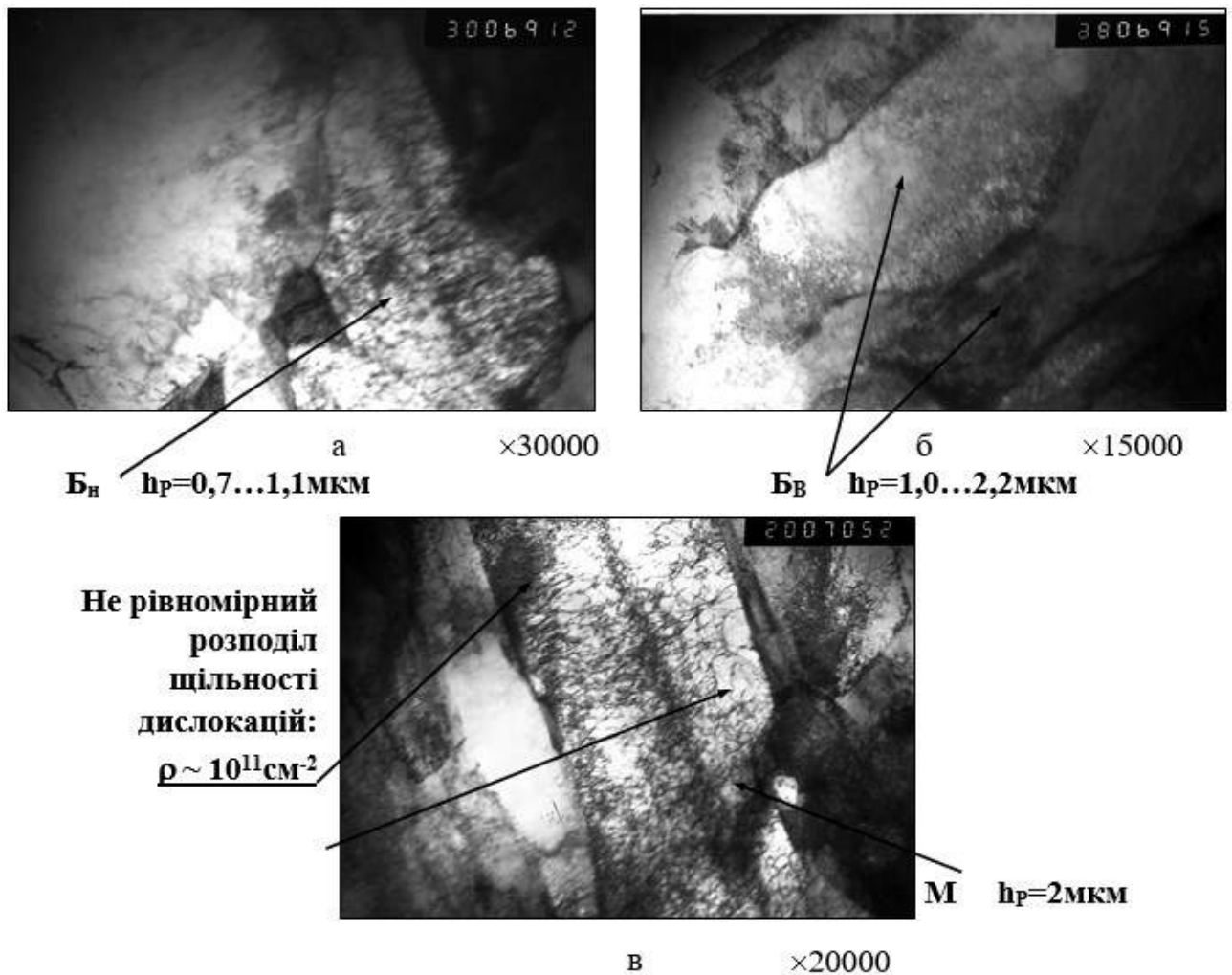


Рис.3.15 Тонка структура і розподіл щільності дислокацій в металі шва зварного з'єднання, що модифіковано FeTi.

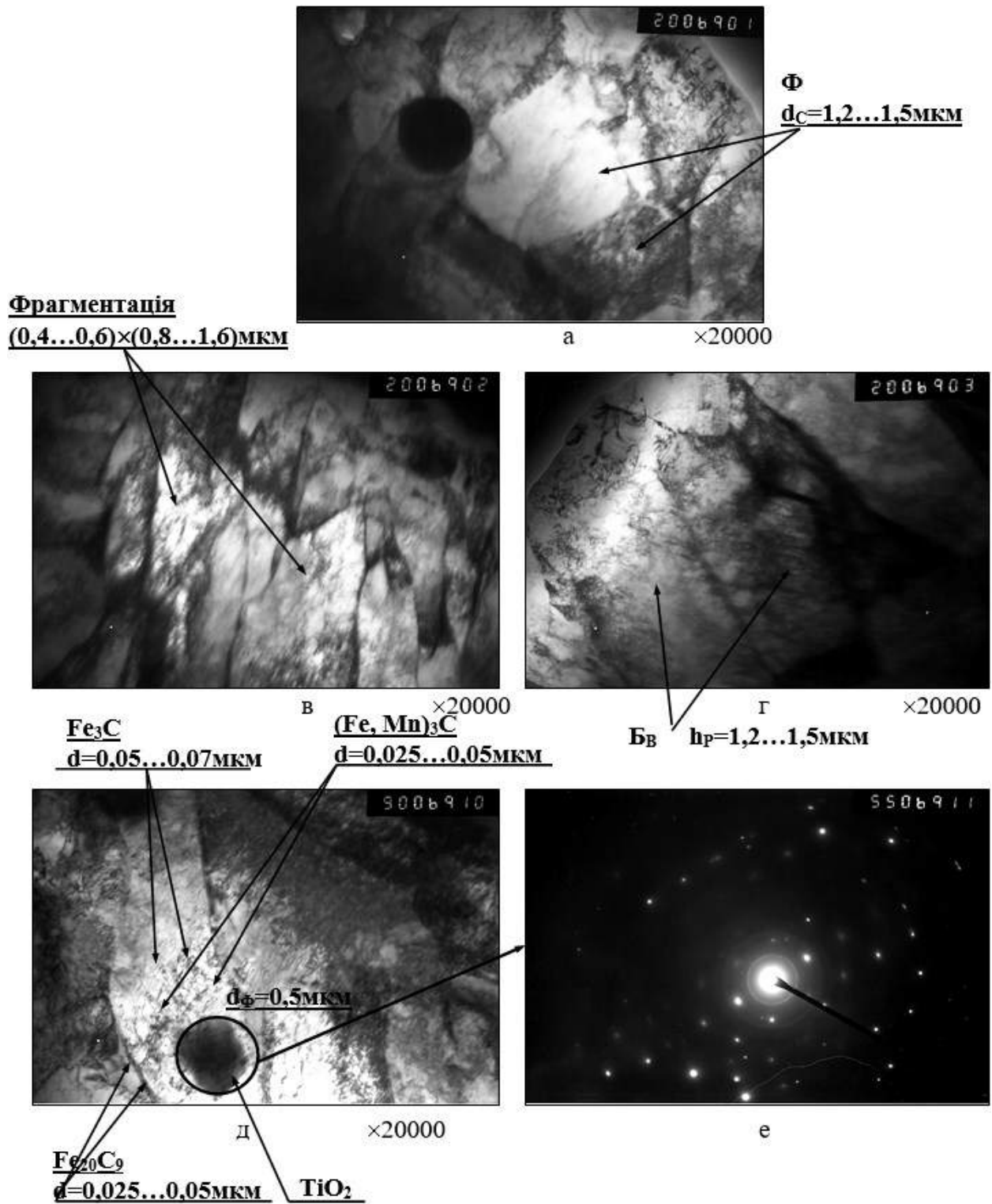


Рис.3.16 Тонка структура металу шва зварного з'єднання зразка, що модифіковано FeTi.

Параметри тонкої структури бейнітної складової наступні:

- ширина рейок (h_p) h_p (БН) $\sim 0,7 \dots 1,2 \mu\text{м}$ h_p (БВ) $\sim 1,0...2,0 \mu\text{м}$; h_p (М) $\sim 1,0...2,3 \mu\text{м}$
- розмір фрагментів $d_{\text{фр}}$ (БН) $\sim 0,4 \dots 1,5$ (мало) $\mu\text{м}$;

- розмір субзерна $\Phi d_c (\Phi) \sim 1,2 \dots 1,5$ мкм;
- розмір дисперсних частинок фазових виділень за об'ємом металу $d_{\text{ч}} \sim 0,016 \dots 0,1$ мкм, відстані між ними $\lambda_{\text{ч}} \sim 0,06 \dots 0,15$ мкм;
- розмір дисперсних частинок фазових виділень в скупченнях поблизу границь $d_{\text{ч}} \sim 0,01 \dots 0,02$ мкм, відстані між ними $\lambda_{\text{ч}} \sim 0,02 \dots 0,03$ мкм;
- щільність дислокацій рейкової структури бейнітної складової при нерівномірному її розподілі від $\rho \sim (4 \dots 6) 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (по внутрішнім об'ємам) до $\rho \sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$ (поблизу границь).

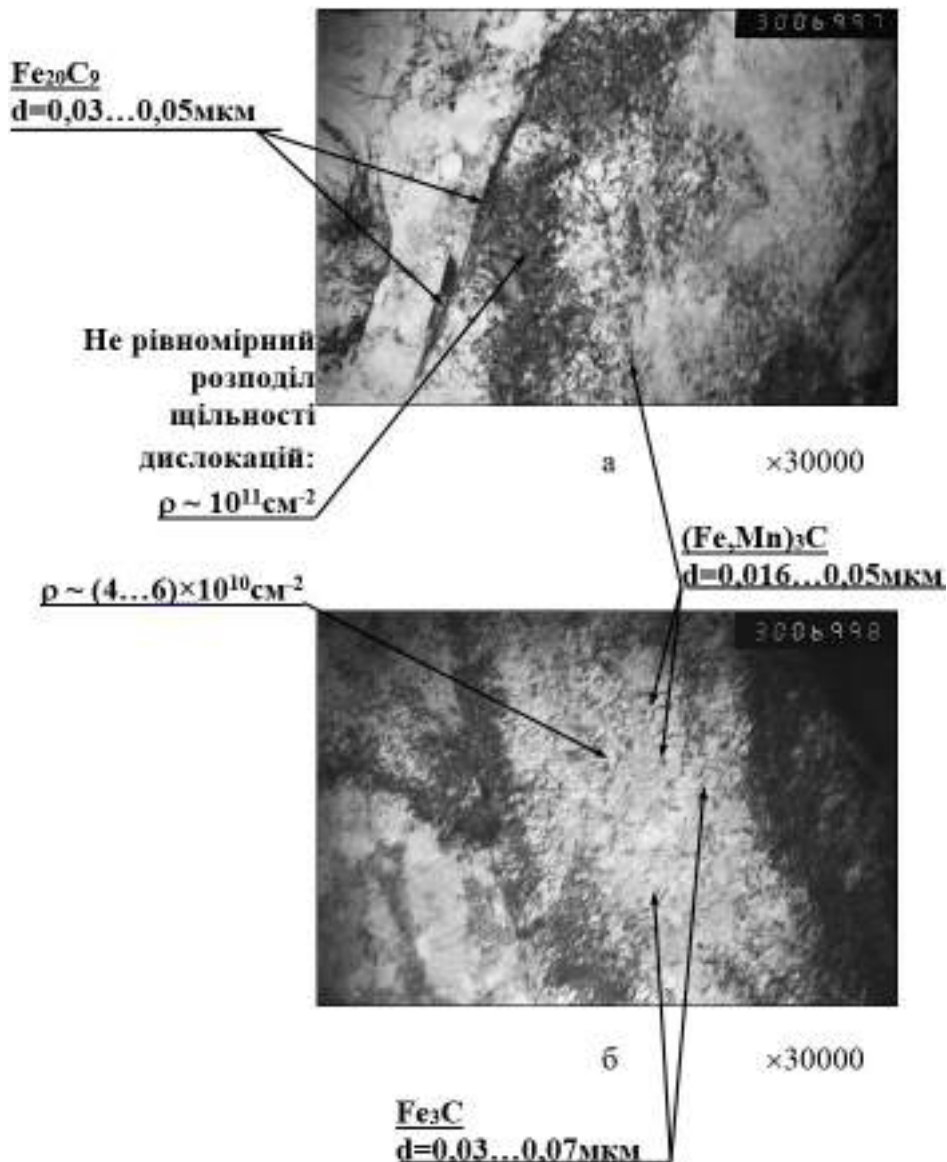


Рис.3.17 Тонка структура і розподіл щільності дислокацій в металі шва зварного з'єднання, що модифіковано FeTi.

Аналіз дифракційних картин (стехіометричного складу фаз), а також їх розмірів і розподілу показав наступне. За об'ємом бейнітних рейкових структур проглядаються частинки фаз дисперсних розмірів ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,016 \dots 0,1$ мкм) карбідного типу – переважно стехіометрії Fe_3C ; $(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{C}$ (рис. 3.16,17). По границях рейкової субструктури спостерігається формування щільних ланцюжків дисперсних фазових виділень ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,025 \dots 0,05$ мкм) карбідного типу Fe_{20}C_9 , а також скупчень дрібнодисперсних частинок Fe_3C ; $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$ розміром $d_{\text{ч}} \sim 0,01 \dots 0,02$ мкм. Також зустрічаються поодинокі фазові виділення TiO_2 більших розмірів ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,5$ мкм).

При цьому, для внутрішніх мікрооб'ємів такої рейкової структури характерна порівняно невисока щільність дислокацій (ρ): $\rho \sim (4 \dots 6) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, а поблизу границь структурних складових, що містять щільні ланцюжки фазових виділень типу Fe_{20}C_9 і скупчення Fe_3C ; $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$ щільність дислокацій зростає до $\rho \sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

Таким чином, метал швів, що модифіковано FeTi характеризується нерівномірною структурою (дрібнозернистий БН і грубо пластинчастий – БВ) при незначній її фрагментації, формуванням як всередині-об'ємних дисперсних фаз, так і їх скупчень по границях зерен. Через нерівномірний розподіл щільності дислокацій при переході від об'єму металу (всередині рейкової структури) до границь, можливий нерівномірний рівень механічних властивостей і знижена тріщиностійкість.

3.2.3 Особливості тонкої мікроструктуру металу шву металу шву, що модифіковано частинками TiN

Дослідженнями тонкої структури металу швів зварних з'єднань, що модифіковано TiN встановлено, що в металі швів формується в основному бейніто-мартенситна структура: переважно (близько 60 %) БВ, БН (близько 20 %) і М (до 10 %) та Ф (до 10 %) при незначній фрагментації структури БН (рис. 3.18). Також спостерігаються фазові виділення карбонітридного типу TiCN та оксиди TiO_2 .

Параметри тонкої структури наступні:

- ширина рейок (h_p) h_p (БН) $\sim 0,3...0,5$ мкм; h_p (БВ) $\sim 0,4...1,2$ мкм; h_p (М) $\sim 0,7...1,2$ мкм;
- розмір фрагментів $d_{фр}$ (БН) $\sim (0,1...0,75)...(0,3...0,8)$ (мало) мкм;- розмір субзерна ферит d_c (Ф) $\sim 0,7...1,8$ мкм;
- розмір дисперсних частинок фазових виділень за об'ємом металу $d_{ч}$ $\sim 0,01...0,07$ мкм, відстані між ними $\lambda_{ч}$ $\sim 0,08...0,15$ мкм;
- щільність дислокацій по внутрішнім об'ємам рейкової структури бейнітної складової $\rho \sim (4...6)10^{10} \text{см}^{-2}$ та $\rho \sim (2...3)10^{11} \text{см}^{-2}$ – поблизу границь, що містять фазові виділення.

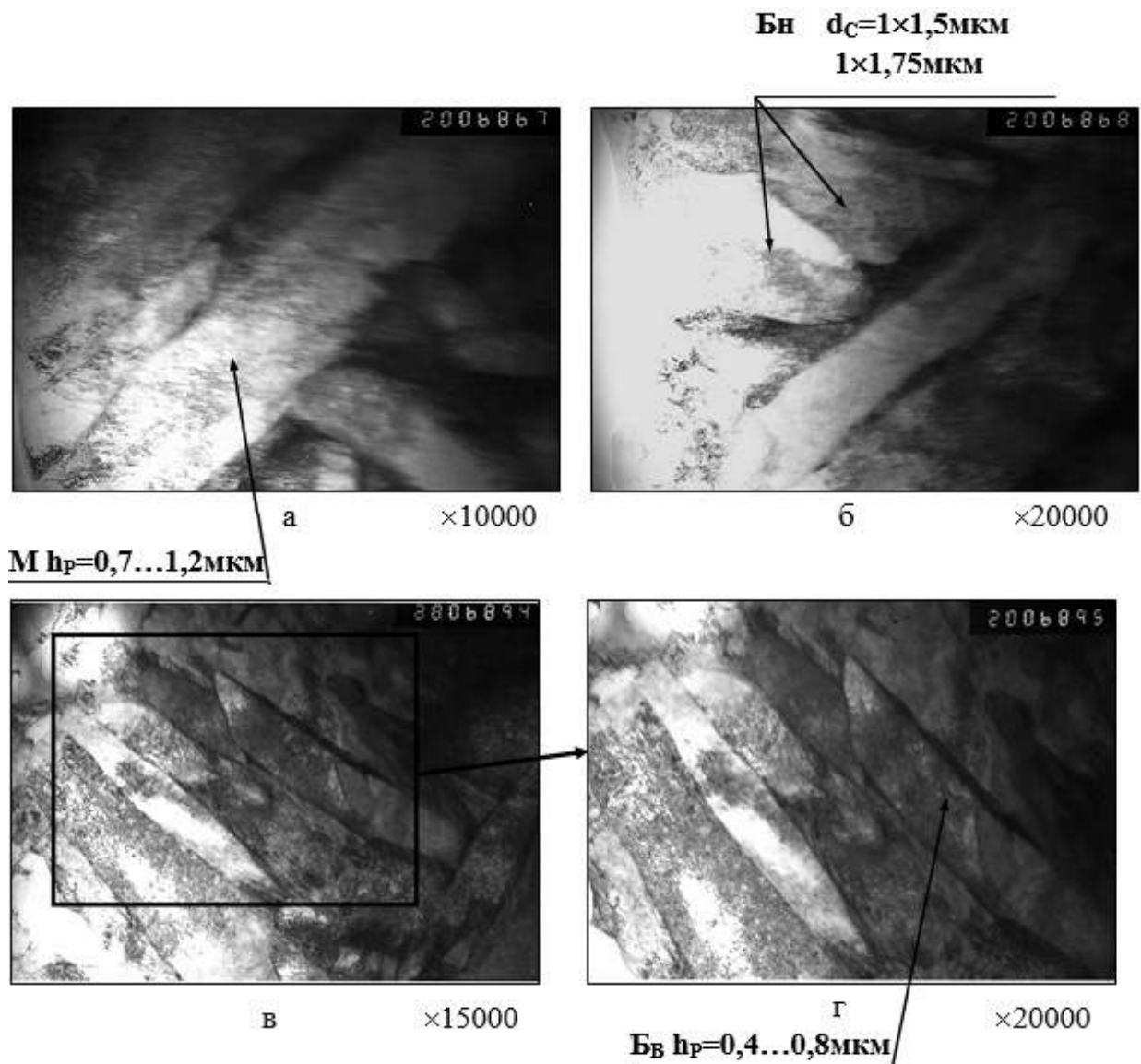


Рис.3.18 Тонка структура металу шва зварного з'єднання зразка, що модифіковано TiN.

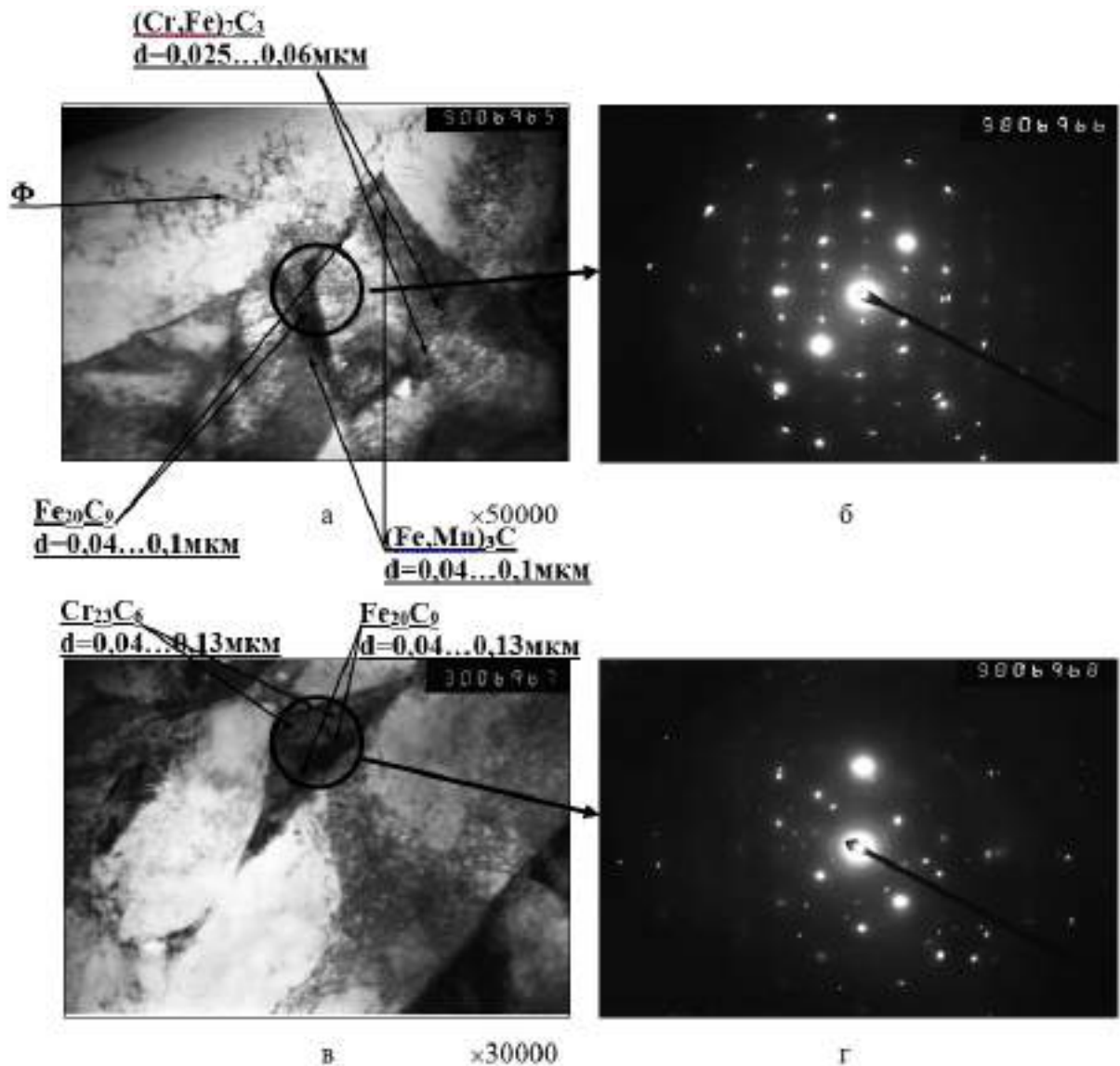


Рис.3.19 Тонка структура і розподіл щільності дислокацій в металі шва зварного з'єднання, що модифіковано TiN.

Мікродифракційний аналіз дисперсних фаз, а також їх розмірів і розподілу (за об'ємом рейкових структур або по їх границям) показав наступне. За об'ємом бейнітної структури спостерігаються частинки фазових виділень дисперсних розмірів карбідного типу при відносно однорідному їх розподілі, переважно такого стехіометричного складу: карбідного типу – Fe_3C ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,014 \dots 0,07$ мкм); Fe_7C_3 ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,025 \dots 0,07$ мкм); $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$ ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,03 \dots 0,65$ мкм); $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,025 \dots 0,06$ мкм); а також MnSiO_3 ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,03 \dots 0,08$ мкм). По границях рейок спостерігається наявність ланцюжків фазових виділень Cr_{23}C_6 ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,035 \dots 0,13$ мкм); Cr_3C_2 ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,02 \dots 0,054$ мкм) і Fe_{20}C_9 ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,03 \dots 0,13$ мкм)

(рис.3.19). Великі фазові виділення геометричної форми розміром $d \sim 0,6 \dots 1,3$ мкм являють собою фази карбонітридного типу $TiCN$, а також глобулярні фазові виділення розміром $d \sim 0,4 \dots 0,5$ мкм – оксиди TiO_2 (рис. 3.20).

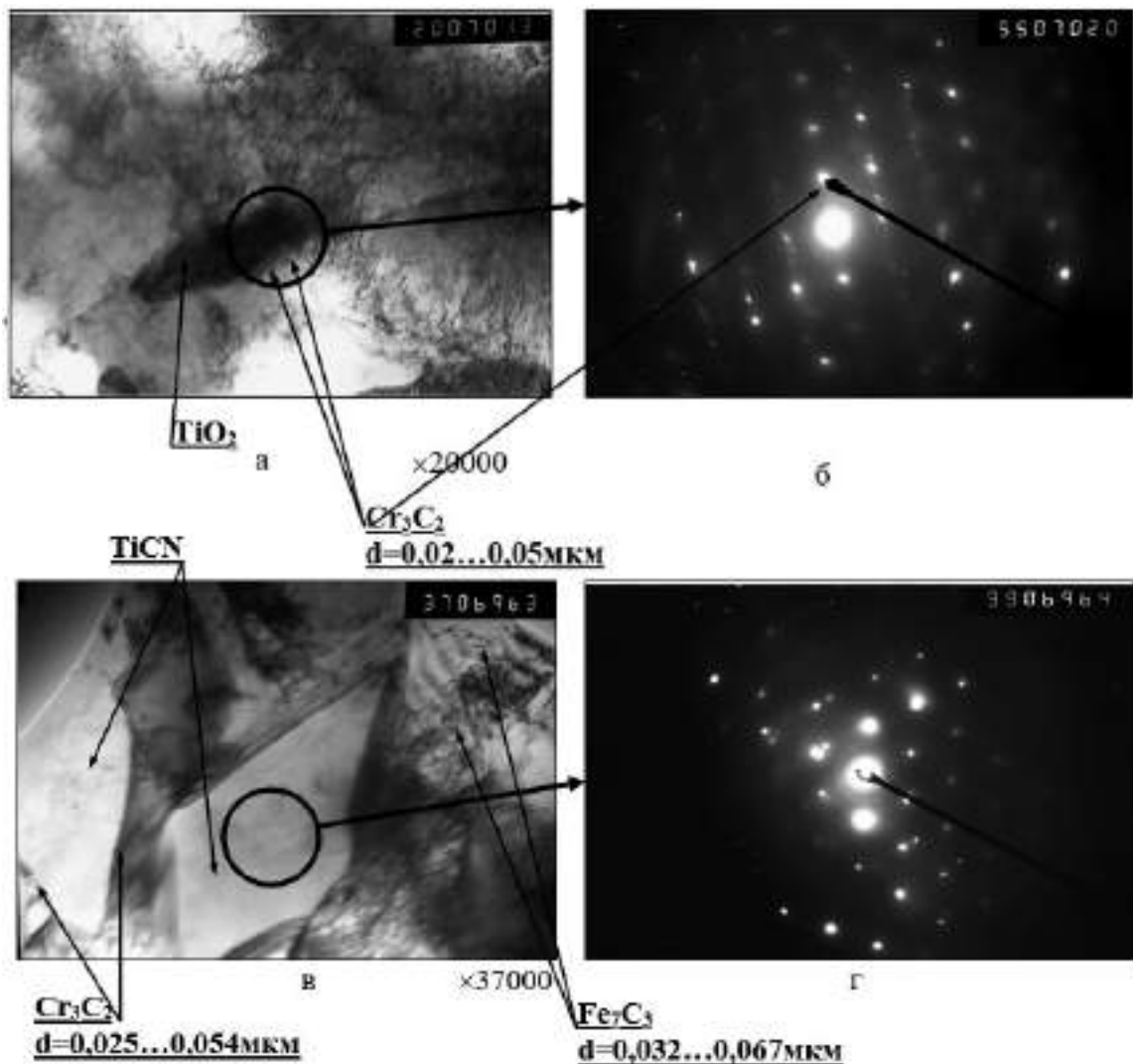


Рис.3.20 Тонка структура і фазові виділення в металі шва зварного з'єднання, що модифіковано TiN .

Для внутрішніх мікроб'ємів такої рейкової структури характерна порівняно невисока щільність дислокацій (ρ): $\rho \sim (4 \dots 6) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, а поблизу границь структурних складових, що містять фазові виділення щільність дислокацій зростає до $\rho \sim (2 \dots 3) 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

Таким чином, в металі швів, що модифіковано TiN формується неоднорідна по щільності дислокацій структура, розширюється спектр всередині-об'ємних дисперсних фаз при наявності фазових виділень по границях рейкової структури, що повинно призводити до зниження рівня

механічних властивостей і помітного зниження тріщиностійкості таких з'єднань.

3.2.4 Особливості тонкої мікроструктуру металу шву металу шву, що модифіковано частинками SiC

Експериментальними дослідженнями тонкої структури металу швів зварних з'єднань, що модифіковано SiC засвідчили, що в металі швів формується переважно бейніто-мартенситна структура при незначній її фрагментації. Бейнітна складова представлена переважно БВ (близько 50 %) і нижнім (БН) (близько 30 %), М (близько 10 %) і Ф (менше 10 %) (рис. 3.21-23).

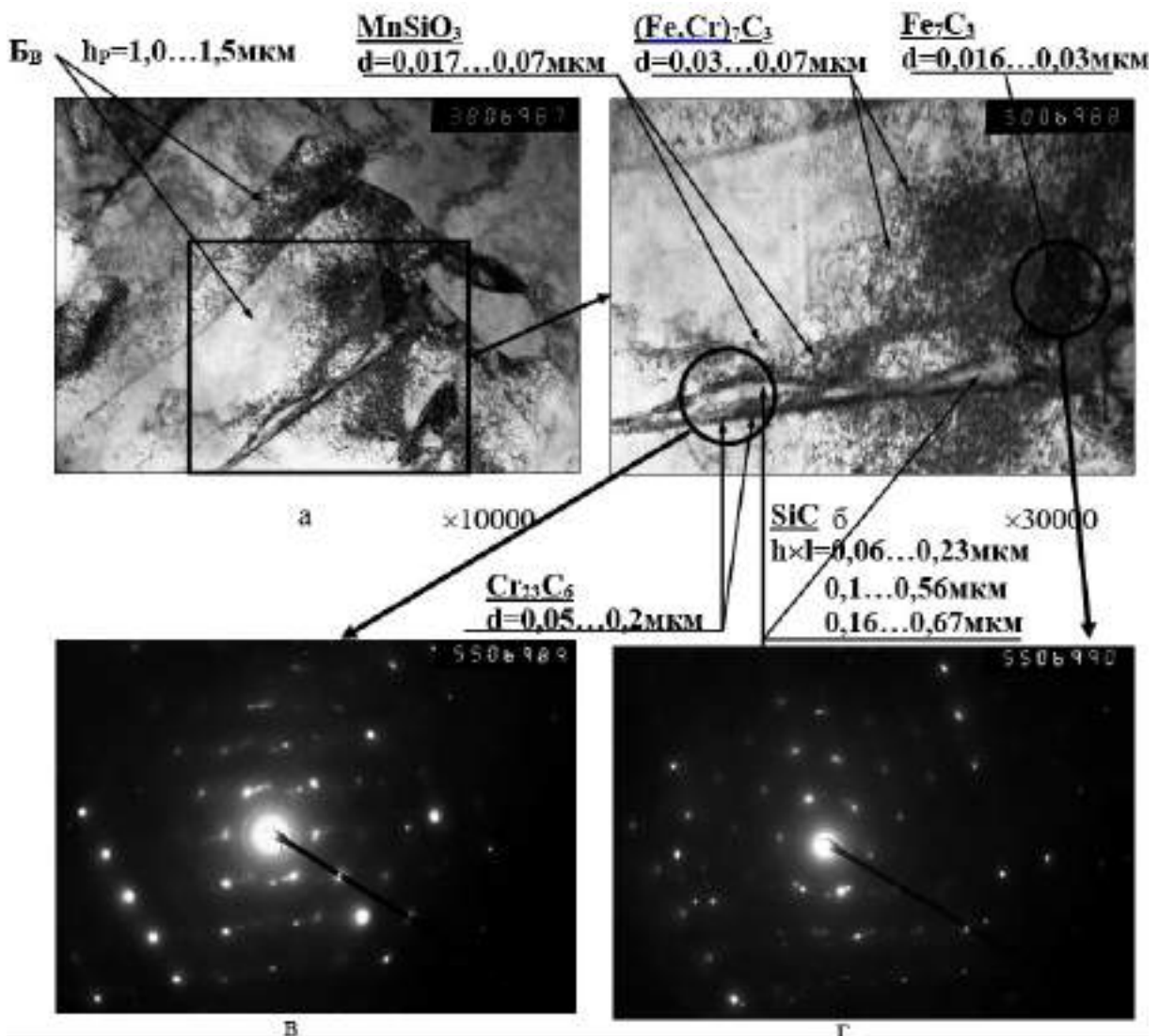


Рис.3.21 Тонка структура і фазові виділення в металі шва зварного з'єднання, що модифіковано SiC.

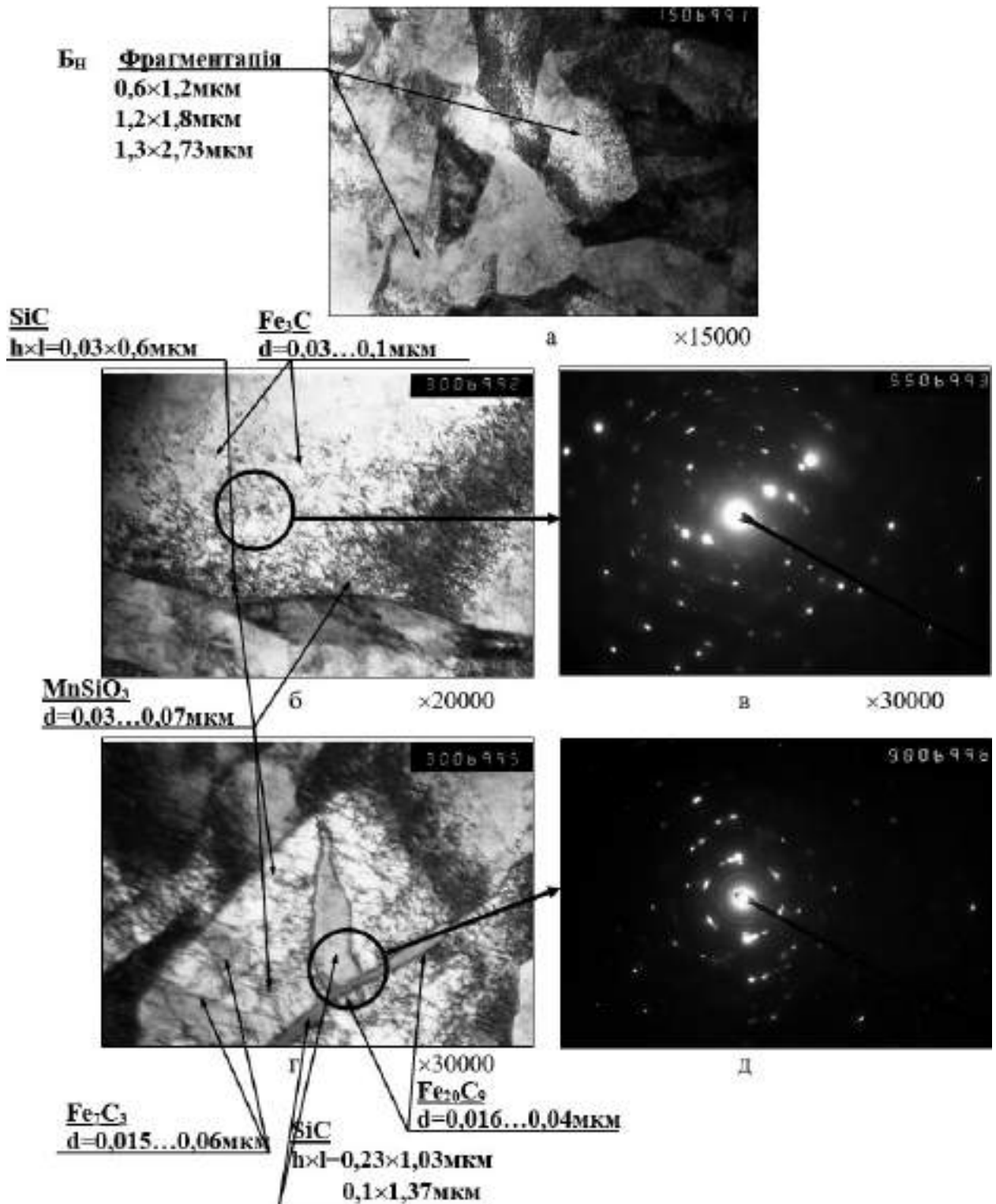


Рис.3.22 Тонка структура і фазові виділення в металі шва зварного з'єднання, що модифіковано SiC.

Параметри тонкої структури бейнітної складової:

- ширина рейок (h_p) h_p (БН) $\sim 0,7 \dots 1,2 \text{ мкм}$; h_p (БВ) $\sim 0,8 \dots 1,5 \text{ мкм}$;
 h_p (М) $\sim 0,8 \dots 1,5 \text{ мкм}$;
- розмір фрагментів $d_{фр}$ (БН) $\sim 0,4 \dots 0,8$ (мало) мкм;

- розмір субзерна фериту d_c (Φ) $\sim 1,2 \dots 1,8$ мкм;
- розмір дисперсних частинок фазових виділень за об'ємом металу $d_{\text{ч}} \sim 0,01 \dots 0,07$ мкм, відстань між ними $\lambda_{\text{ч}} \sim 0,03 \dots 0,15$ мкм;
- щільність дислокацій рейкової структури бейнітної складової при відносному її розподілі від $\rho \sim (4 \dots 8) 10^{10} \text{см}^{-2}$ (по внутрішнім об'ємам).

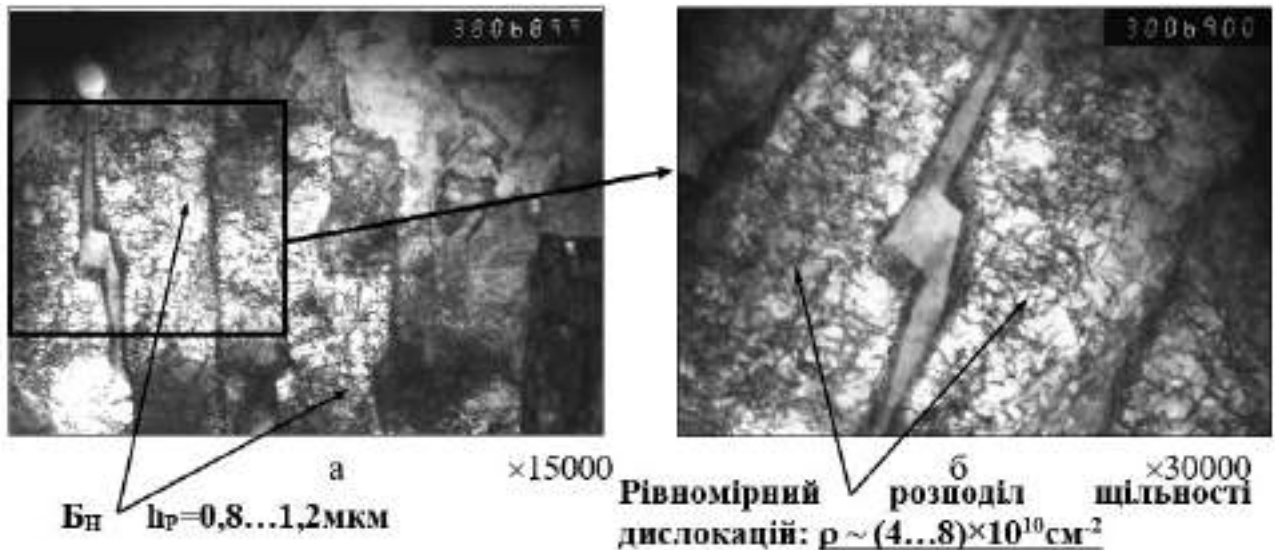


Рис.3.23 Тонка структура металу шва зварного з'єднання, що модифіковано SiC.

Мікродифракційний аналіз дисперсних фаз, а також їх розмірів і розподілу (за об'ємом рейкових структур або по їх границям тощо) показав наступне. За об'ємом бейнітних рейкових структур проглядаються частинки фазових виділень дисперсних розмірів карбідного типу при однорідному їх розподілі, переважно такого стехіометричного складу: карбідного типу – Fe_3C ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,03 \dots 0,07$ мкм); Fe_7C_3 ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,01 \dots 0,06$ мкм); $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$ ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,01 \dots 0,06$ мкм); $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,025 \dots 0,06$ мкм); а також MnSiO_3 ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,02 \dots 0,07$ мкм). По границях рейкової субструктури спостерігається наявність ланцюжків дисперсних фазових виділень Cr_{23}C_6 ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,05 \dots 0,2$ мкм) і Fe_{20}C_9 ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,016 \dots 0,04$ мкм), що оточували протяжні фазові виділення SiC ($h \times l$ от $\sim 0,03 \dots 0,16 \times 0,2 \dots 0,7$ мкм до $0,1 \dots 0,23 \times 1,0 \dots 1,37$ мкм).

При цьому, для внутрішніх мікрооб'ємів такої рейкової структури характерна порівняно невисока щільність дислокацій (ρ): $\rho \sim (4 \dots 8) \times 10^{10} \text{см}^{-2}$, а

поблизу границь структурних складових, що містять щільні фазові виділення типу SiC і ланцюжки дрібнодисперсних Cr_{23}C_6 і Fe_{20}C_9 щільність дислокацій зростає до $\rho \sim 10^{11} \text{см}^{-2}$.

Таким чином, в металі швів, що модифіковано SiC формується неоднорідна по щільності дислокацій структура, розширюється спектр усередині-об'ємних дисперсних фаз при наявності фазових виділень по границях рейкової структури, що можливо буде призводити до зниження рівня механічних властивостей і схильності до утворення тріщин.

3.2.5 Особливості тонкої мікроструктуру металу шву металу шву, що модифіковано частинками TiC

Дослідженнями тонкої структури металу зразків зварних з'єднань, модифікованих TiC на просвіт (субструктури, параметрів рейок, розподілу і розмірів фазових виділень, зміни дислокаційної щільності) встановлено, що в металі зразків формується в основному бейніто-мартенситна структура: переважно БВ (близько 60 %), БН близько 25 %, М (до 10 %) та Ф (до 5 %) при незначній фрагментації структури БН (рис. 3.24-26).

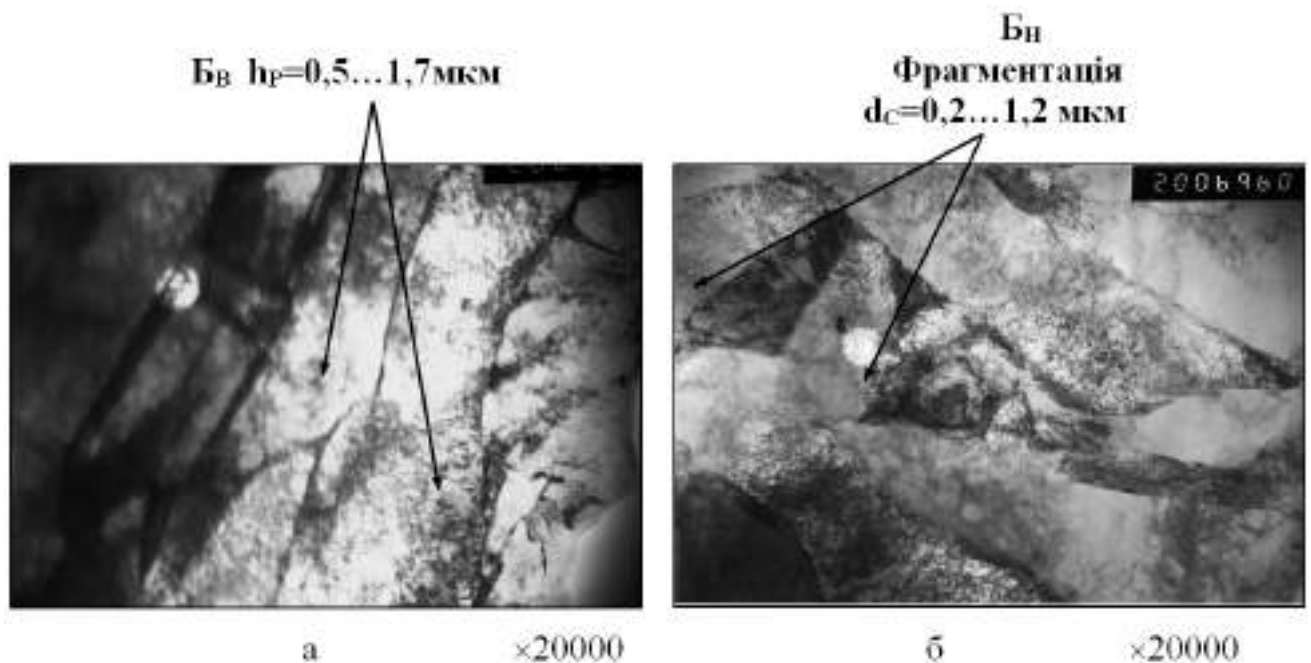


Рис.3.24 Тонка структура металу шва зварного з'єднання, що модифіковано TiC.

Параметри тонкої структури наступні:

- ширина рейок (h_p) h_p (БН) $\sim 0,5 \dots 1,4$ мкм; h_p (БВ) $\sim 1,1 \dots 1,7$ мкм; h_p (М) $\sim 1,2 \dots 1,7$ мкм;
- розмір фрагментів $d_{фр}$ (БН) $\sim (0,2 \dots 0,6) \times (0,5 \dots 1,2)$ мкм;
- розмір субзерен фериту d_c (Φ) $\sim 0,7 \dots 1,5$ мкм
- розмір дисперсних частинок фазових виділень за об'ємом металу $d_c \sim 0,03 \dots 0,07$ мкм, відстані між ними $\lambda_c \sim 0,08 \dots 0,15$ мкм;
- щільність дислокацій по внутрішнім об'ємам рейкової структури бейнітної складової $\rho \sim (4 \dots 6) 10^{10} \text{ см}^{-2}$ та $\rho \sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$ – поблизу границь, що містять фазові виділення.

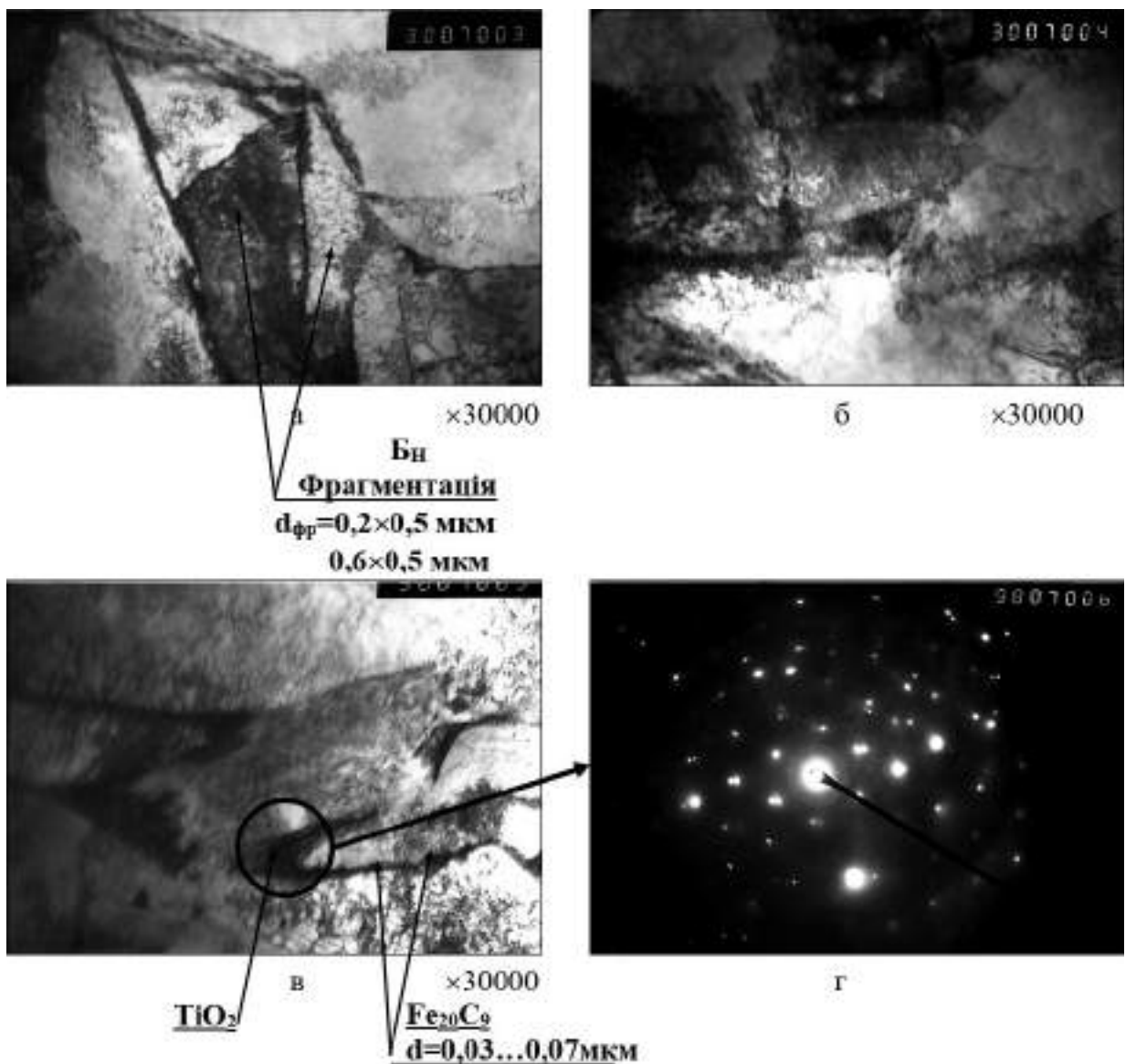


Рис.3.25 Тонка структура металу шва зварного з'єднання, що модифіковано ТіС.

Мікродифракційний аналіз дисперсних фаз, а також їх розмірів і розподілу (за об'ємом рейкових структур або по їх границям тощо) показав наступне. За об'ємом бейнітної структури спостерігаються частинки фазових виділень дисперсних розмірів карбідного типу при відносно однорідному їх розподілі, переважно такого стехіометричного складу: карбідного типу – Fe_3C ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,03 \dots 0,06$ мкм); Fe_7C_3 ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,025 \dots 0,07$ мкм); $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$ ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,03 \dots 0,65$ мкм); $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,014 \dots 0,06$ мкм); а також MnSiO_3 ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,03 \dots 0,08$ мкм).

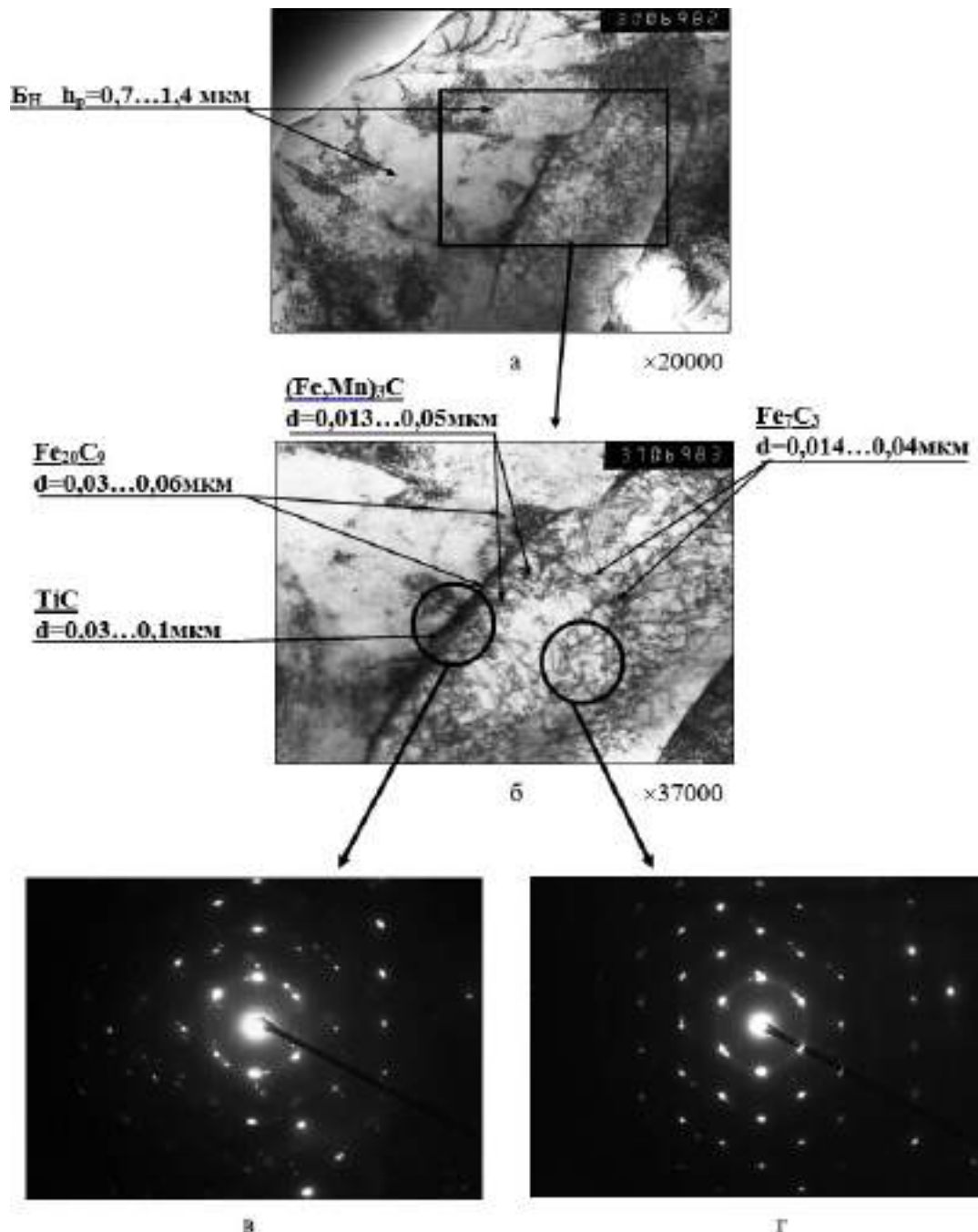


Рис.3.26 Тонка структура металу шва зварного з'єднання, що модифіковано TiC .

По границях рейок спостерігається наявність фазових виділень Cr_{23}C_6 ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,04 \dots 0,15$ мкм); Cr_3C_2 ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,03 \dots 0,07$ мкм); Fe_{20}C_9 ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,03 \dots 0,07$ мкм); TiC ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,02 \dots 0,1$ мкм).

Для внутрішніх мікрооб'ємів такої рейкової структури характерна порівняно невисока щільність дислокацій (ρ): $\rho \sim (4 \dots 6) \times 10^{10} \text{см}^{-2}$, а поблизу границь структурних складових, що містять фазові виділення щільність дислокацій зростає до $\rho \sim 10^{11} \text{см}^{-2}$. Це повинно призводити до зниження тріщиностійкості таких з'єднань.

3.2.6 Особливості тонкої мікроструктури металу шву металу шву, що модифіковано частинками ZrO_2

Дослідженнями тонкої структури металу швів зварних з'єднань, що було модифіковано частинками ZrO_2 показано, що в металі швів формується в основному бейніто-мартенситна структура: переважно, порядку ~ 65 % БН та ~ 20 % БВ і до 10 % М та 5 % Ф при фрагментації структури БН (рис. 3.27-29).

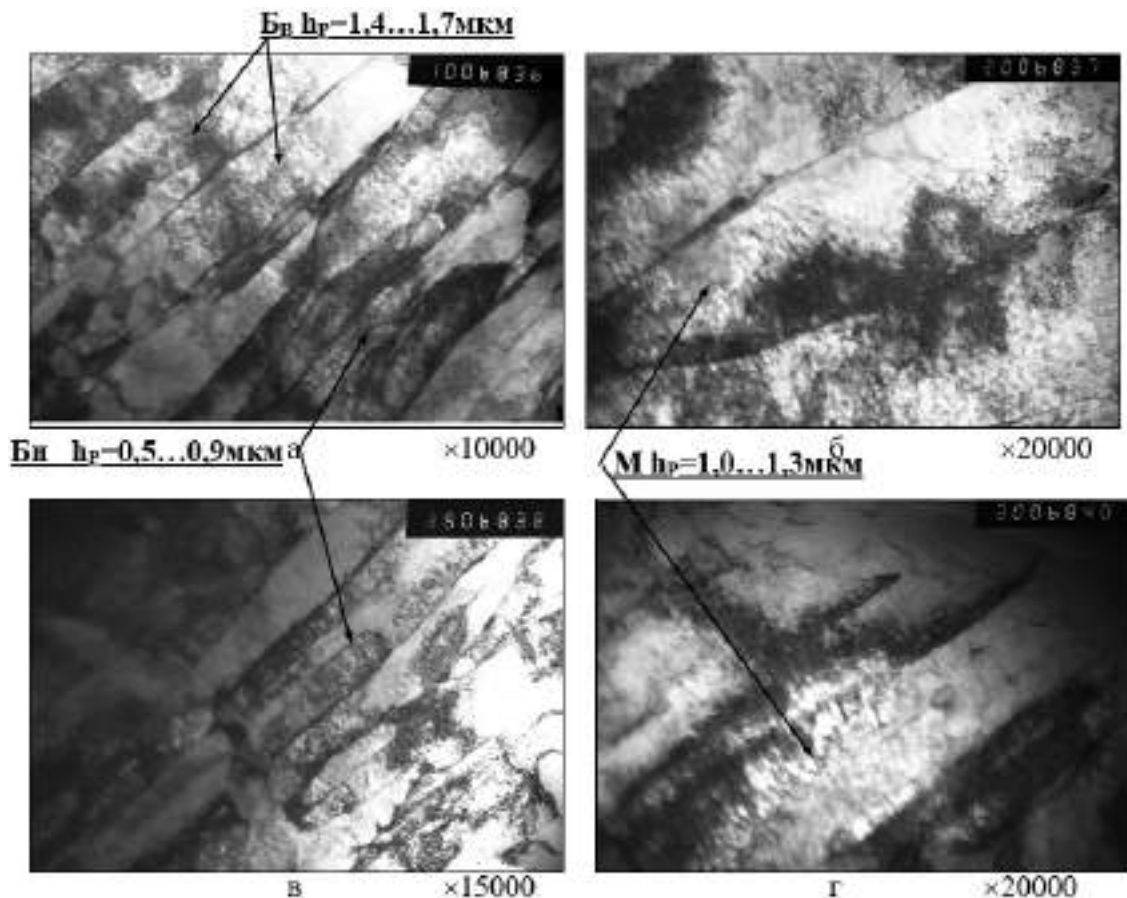


Рис.3.27 Тонка структура металу шва зварного з'єднання, що модифіковано ZrO_2 .

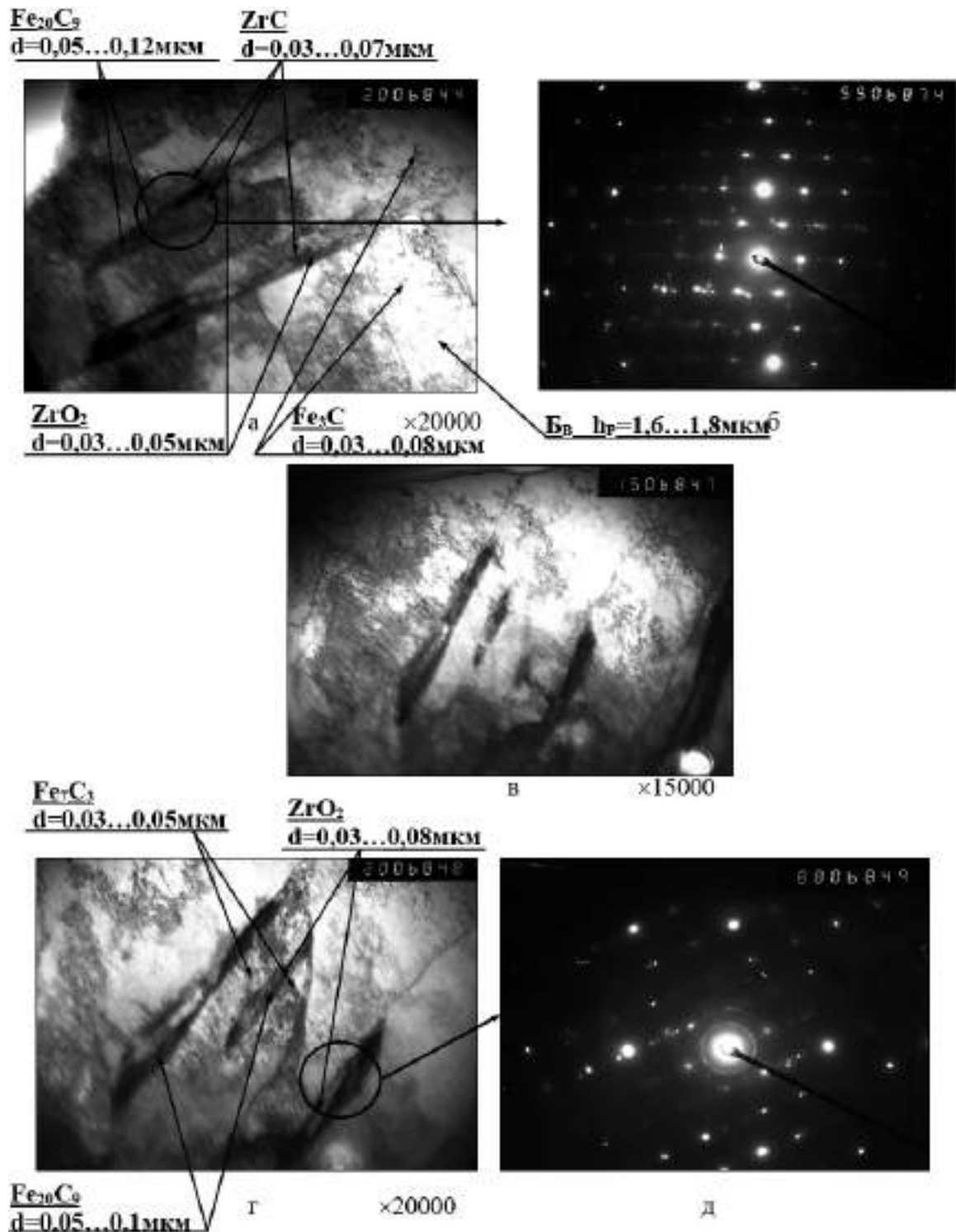


Рис.3.28 Тонка структура і розподіл щільності дислокацій в металі шва зварного з'єднання, що модифіковано ZrO_2 .

Параметри тонкої структури наступні:

- ширина рейок (h_p) h_p (БН) $\sim 0,4...0,9$ мкм; h_p (БВ) $\sim 1,4...1,8$ мкм;
 h_p (М) $\sim 1,0...1,5$ мкм;
- розмір фрагментів $d_{фр}$ (БН) $\sim (0,5...1,5) \times (0,6...1,7)$ (мало) мкм;

- розмір субзерна фериту d_c (Φ) $\sim 0,2 \dots 1,0$ мкм;
- розмір дисперсних частинок фазових виділень за об'ємом металу $d_n \sim 0,01 \dots 0,07$ мкм, відстані між ними $\lambda_n \sim 0,08 \dots 0,15$ мкм;
- щільність дислокацій по внутрішнім об'ємам рейкової структури бейнітної складової $\rho \sim (6 \dots 8)10^{10} \text{ см}^{-2}$ і в структурі мартенситу – $\rho \sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

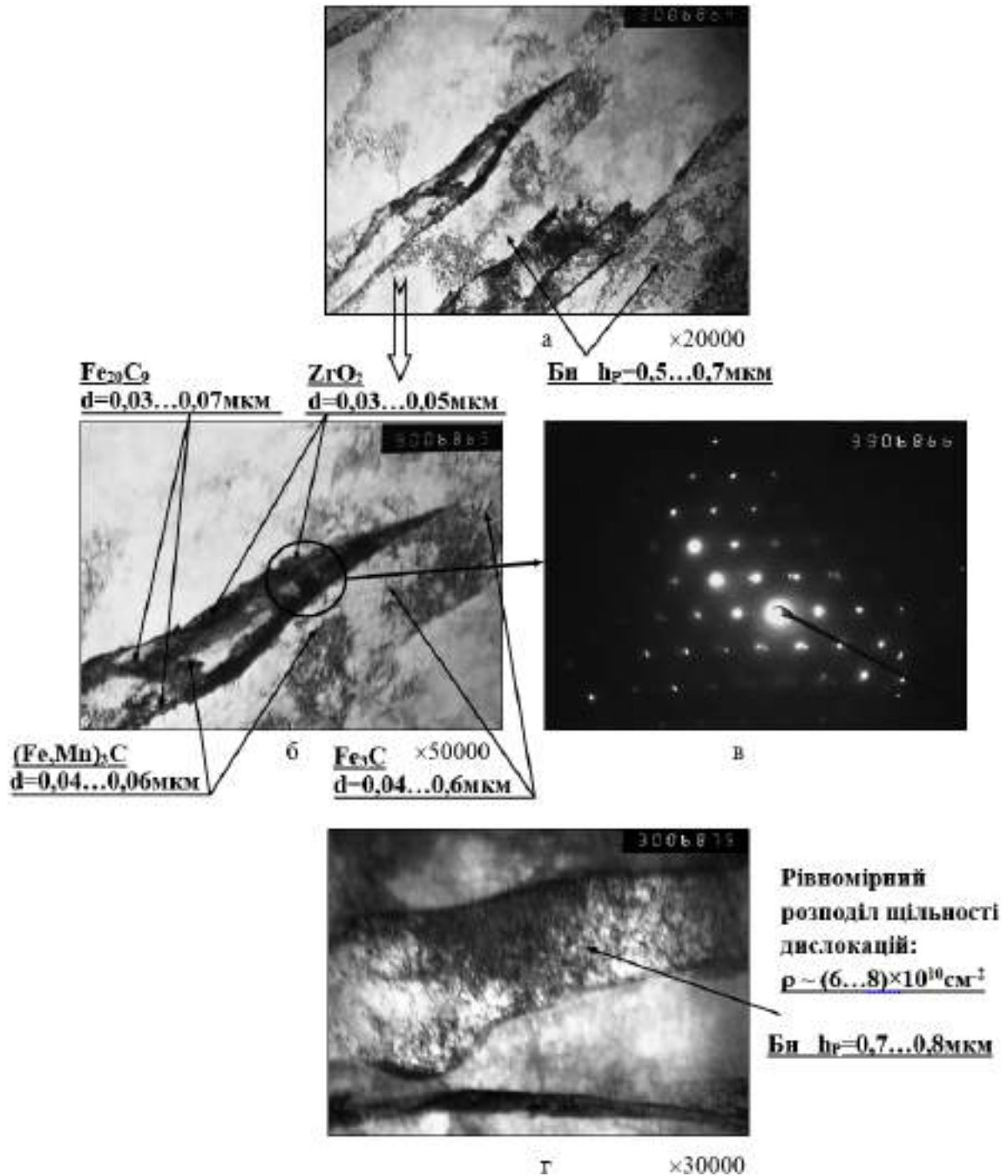


Рис.3.29 Тонка структура і розподіл щільності дислокацій в металі шва зварного з'єднання, що модифіковано ZrO_2 .

Мікродифракційний аналіз дисперсних фаз, а також їх розмірів і розподілу (за об'ємом рейкових структур або по їх границям) показав наступне. За об'ємом бейнітної структури спостерігаються частинки фазових виділень дисперсних розмірів карбідного типу при рівномірному їх розподілі наступного стехіометричного складу: карбідного типу – Fe_3C ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,02 \dots 0,08$ мкм); Fe_7C_3 ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,03 \dots 0,05$ мкм); $(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{C}$ ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,02 \dots 0,7$ мкм); а також MnSiO_3 ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,017 \dots 0,06$ мкм). По границях рейок і фрагментів спостерігаються дисперсні фазові виділення Fe_{20}C_9 розмірів ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,03 \dots 0,2$ мкм); ZrC ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,02 \dots 0,07$ мкм); ZrO_2 ($d_{\text{ч}}$ порядку $\sim 0,03 \dots 0,06$ мкм).

Для внутрішніх мікрооб'ємів такої рейкової структури характерно порівняно рівномірний розподіл дислокаційної щільності (ρ): в бейнітної структурі – $\rho \sim (6 \dots 8) \times 10^{10} \text{см}^{-2}$ і у мартенситі – $\rho \sim 10^{11} \text{см}^{-2}$.

Таким чином, в металі швів модифікованих частинками ZrO_2 формується однорідна по щільності дислокацій при наявності дисперсних фазових виділень у внутрішніх об'ємах бейнітною структури, а також по границях фрагментованих структур, що має забезпечувати рівномірний рівень механічних властивостей і тріщиностійкість цих сполук.

3.2.7 Узагальнення впливу модифікування на параметри тонкої мікроструктури модифікованих швів

Таким чином, слід зазначити, що у всіх досліджуваних зразках металу швів зварних з'єднань спостерігається формування різних структурних складових (бейніт нижній, бейніт верхній, мартенсит, ферит), об'ємна частка яких різна для кожного зразка. Зафіксовано, що велика кількість БВ спостерігається в металі швів, що модифіковано частинками FeTi , TiN , SiC та TiC , яка становить 50..60 % і це є негативним моментом, що повинно призводити до зниження рівня механічних властивостей. Найменша кількість БВ в металі шва, що модифіковано ZrO_2 – 20 %. Відповідно, об'ємна частка БН в зразках, що модифіковано частинками FeTi , TiN , SiC та TiC – 20..30 %, а в зразку ZrO_2 збільшується до 60 %, що позитивно впливає на рівень механічних

властивостей даного зварного з'єднання. Кількість мартенситу в досліджуваних шва зварних з'єднань практично не змінюється і становить близько 10 %. Феритної складова незначно змінюється (близько 5 ... 10 %).

Таблиця 3.2 Зміна стехіометричного складу і розмірів частинок ($d_{ч}$) фазових виділень (ф.в.).

Тип модифік.	ф.в. у об'ємі	$d_{ч}$, мкм	ф.в. по границях	$d_{ч}$, мкм
Без модифік.	Fe_3C $(Fe, Mn)_3C$ $MnSiO_3$.	0,016...0,07 0,016...0,06 0,02...0,05	$Fe_{20}C_9$ (ланцюжки по гр. рейок) $(Fe, Cr)_7C_3$ Cr_3C_2 (поодинокі)	0,016...0,1 0,02...0,06 0,05...0,2
FeTi	Fe_3C $(Fe, Mn)_3C$ TiO (поодинокі)	0,03...0,1 0,016...0,05 0,5	$Fe_{20}C_9$ (щільні по гр. рейок)	0,025...0,05
TiN	Fe_3C Fe_7C_3 $(Fe, Mn)_3C$ $MnSiO_3$ $(Fe, Cr)_7C_3$ TiO₂ TiCN	0,02...0,07 0,025...0,07 0,03...0,65 0,03...0,08 0,025...0,06 0,03...0,07 0,6...1,3	$Fe_{20}C_9$ Fe_2N $Cr_{23}C_6$ Cr_3C_2	0,03...0,13 0,03...0,05 0,035...0,13 0,02...0,054
SiC	Fe_3C Fe_7C_3 $(Fe, Cr)_7C_3$ $MnSiO_3$	0,03...0,1 0,015...0,06 0,03...0,07 0,017...0,07	SiC (протяжні) $Cr_{23}C_6$ $Fe_{20}C_9$ (ланцюжки)	(0,06...1,03)× (0,1...1,37) 0,05...0,2 0,016...0,4
TiC	Fe_3C Fe_7C_3 $(Fe, Mn)_3C$ $MnSiO_3$	0,03...0,06 0,014...0,06 0,016...0,04 0,013...0,07	TiO₂ TiC Cr_3C_2 $Fe_{20}C_9$ $Cr_{23}C_6$	0,02...0,07 0,02...0,1 0,03...0,07 0,03...0,07 0,04...0,15
ZrO₂	Fe_3C Fe_7C_3 $(Fe, Mn)_3C$ $MnSiO_3$	0,02...0,08 0,03...0,05 0,03...0,07 0,02...0,07	$Fe_{20}C_9$ ZrC ZrO₂ $Cr_{23}C_6$	0,03...0,2 0,02...0,07 0,03...0,06 0,02...0,045

Слід зазначити, що форма і розподіл фазових виділень які за складом схожі з складом частинок модифікаторів (типу: SiC (рис.3.21 б, 3.22 г), TiC (рис.3.26 б), ZrO₂ (рис.3.28 а, г), TiCN (рис.3.20в)) дозволяє зробити висновок

про те, що частинки модифікаторів розчиняються у рідкометалевій ванні та виділяються з пересиченого розчину у вигляді окремих фаз. Також необхідно відмітити, що для зразків металу шву модифікованого титановмістними модифікаторами (як TiN та FeTi), фазові виділення, що близькі за складом до частинок модифікаторів, формуються у об'ємі зерна металу, тоді як для металу модифікованого карбідними чи оксидними модифікаторами такі фазові виділення формуються по границях зерен (табл.3.2).

Таблиця 3.3 Зміна параметрів тонкої структури: розміру рейок (h_p); фрагментів ($d_{фр}$) субструктури; розміру частинок ($d_ч$) фазових виділень, відстаней між ними ($\lambda_ч$) і щільності дислокацій (ρ) для модифікованого металу зварних швів.

Тип мод.	h_p , мкм	$d_{фр}$, мкм	$d_ч$, мкм	$\lambda_ч$, мкм	ρ , см ⁻²
без модифік.	0,5...1,7	0,4...1,5	0,016...0,05 (в об'ємах)	0,05...0,17 (в об'ємах)	$(4...6) 10^{10}$
FeTi	0,7...2,3	0,4...1,6 мало	0,03...0,05 (в об'ємі) 0,01...0,02 (скупчення поблизу гр.БВ)	0,06...0,15 (в об'ємі) 0,02...0,03 (скупчення поблизу гр. БВ)	$(4...6) 10^{10}$ (в об'ємі); 10^{11} (поблизу гр. БВ)
TiN	0,4...1,2	0,3...1,0	0,02...0,08 в об'ємі) 0,03...0,05 (ланцюжки)	0,08...0,15 (в об'ємі) 0,03...0,1 (ланцюжки)	$(4...6) 10^{10}$ (в об'ємі) $(2...3) 10^{11}$ (поблизу)
SiC	0,7...1,5	0,4...0,8	0,03...0,1 (в об'ємі) 0,02...0,07 (скупчення поблизу гр. БВ)	0,03...0,15	$(4...8) 10^{10}$
ZrO ₂	0,4...1,4	0,2...1,0	0,017...0,08	0,05...0,13	$(6...8) 10^{10}$
TiC	0,5...1,5	0,2...1,2	0,013...0,07	0,04...0,1	$(4...8) 10^{10}$

Дослідженнями при використанні електронної мікроскопії було також встановлено розмір структурних складових – ширина рейок (h_p) і розмір

фрагментів ($d_{\text{фр}}$). Найменша ширина рейок бейнітної складової в металі шва, що модифіковано TiN ($h_p \sim 0,3 \dots 1,2$ мкм), що в 1,5 ... 1,6 рази менше в порівнянні з іншими зразками. Слід зазначити, що в досліджуваних зразках металу швів зварних з'єднань відбувається незначна фрагментація структури. Найменший розмір фрагментів для TiN і SiC, що в середньому в 1,8 ... 2 рази менше в порівнянні з іншими зразками. При вивченні щільності дислокацій встановлено, що в металі швів спостерігається не рівномірний розподіл щільності дислокацій між внутрішнім об'ємом рейок і поблизу границь структурних. Найменший градієнт за щільністю дислокацій спостерігається в металі шва модифікованого ZrO₂.

Збільшення щільності дислокацій (ρ) уздовж границь структурних складових пов'язано з фазовими виділеннями різного типу Fe₂₀C₉; (Fe, Mn)₃C; Cr₂₃C₆; Cr₃C₂, а також фаз TiC, SiC, ZrC, ZrO₂ утворюються окремо в кожному зразку і пов'язано це з додатковими домішками в металі шва (табл. 3.2).

Слід зазначити, що в об'ємі рейок структурних складових присутні дисперсні фазові виділення Fe₃C; Fe₇C₃; (Fe, Mn)₃C; (Fe, Cr)₇C₃; MnSiO₃ різного розміру (d_d) і різної відстані між частинками (λ_d) (табл. 3.3). У зразку, що модифіковано TiN виявлені великі фазові виділення – TiNC геометричної форми, а також глобулярні фазові виділення, які є в основному – TiO₂. Найменший розмір дисперсних частинок в об'ємі рейок зафіксовано в металу шва, що модифіковано TiN, ZrO₂ і TiC, а найбільший в зразку, що модифіковано FeTi.

3.2.8 Аналітична оцінка вкладу структурно-фазових факторів і параметрів в зміну рівня міцності металу шву

На підставі отриманих експериментальних даних виконано оцінку загального (інтегрального) рівня межі текучості.

Для проведення аналітичної оцінки диференційованого вкладу різних структурно-фазових факторів і параметрів на зміну міцності ($\Sigma\sigma_T$) використовувалися експериментальні дані, отримані дослідженнями тонкої

структури на провіт: розмір рейок (h_p); фрагментів (d_{fp}) субструктури; розмір частинок (d_c) фазових виділень, відстані між ними (λ_c); щільність дислокацій (ρ), які наведені в табл.3.4.

Аналітичні оцінки $\Sigma\sigma_T$ виконувалися відповідно до рівняння, що включає відомі залежності Холла – Петча, Орована і ін .:

$$\Sigma\sigma_T = \Delta\sigma_0 + \Delta\sigma_{T.P.} + \Delta\sigma_{z.c.} + \Delta\sigma_D + \Delta\sigma_{D.z.} \quad (3.1)$$

де $\Delta\sigma_0$ – опір решітки металу руху вільних дислокацій (напруга тертя решітки або напруга Пайерлса – Набарро); $\Delta\sigma_{T.P.}$ – зміцнення твердого розчину легуючими елементами (твердорозчинне зміцнення); $\Delta\sigma_{z.c.}$ – зміцнення за рахунок зміни величини зерна і субзерна, відповідно до залежності Холла – Петча (зернограничне та субструктурне зміцнення); $\Delta\sigma_D$ – дислокаційне зміцнення, що обумовлено міждислокаційною взаємодією; $\Delta\sigma_{D.z.}$ – зміцнення за рахунок дисперсних частинок по Оровану (дисперсійне зміцнення).

Результати аналітичної оцінки диференційованого вкладу різних структурно-фазових факторів і параметрів на зміну міцності приведено в Табл. 3.4.

Аналіз результатів аналітичної оцінки інтегрального рівня межі текучості ($\Sigma\sigma_T$) показав, що у всіх розглянутих зразках металу швів зварних найбільший вклад в зміцнення вносить рейкова субструктура і дисперсні частинки фазових виділень (табл. 3.4).

Слід зазначити, що збільшення субструктурного зміцнення забезпечується формуванням дрібнозернистої фрагментованої субструктури, при рівномірному розподілі щільності дислокацій, що добре проглядається в зразках SiC – $\Delta\sigma_{z.c.} \sim 125 \dots 375$ МПа і ZrO₂ – $\Delta\sigma_{z.c.} \sim 107 \dots 375$ МПа. При цьому, частинки фазових виділень повинні мати рівномірний розподіл, необхідно щоб були відсутні ділянки найбільш насичені фазові виділення (у вигляді скупчень і ланцюжків) по межі зерен і в деяких об'ємах рейкової структури (наприклад, для ZrO₂ $\Delta\sigma_{D.z.} \sim 125 \dots 375$ МПа).

Таблиця 3.4 Величина різних типів зміцнення ($\Delta\sigma$) і їх внесок в інтегральне зміцнення ($\Sigma\sigma_T$)

Зміцнення	без модифік.	FeTi	TiN	SiC	TiC	ZrO ₂
σ_0 , МПа	20...30	20...30	20...30	20...30	20...30	20...30
$\sigma_{T.p.}$, МПа	163	153	158	123	149	115
$\Delta\sigma_{з.с.}$, МПа	88...300	80...214	125...375	100...250	88...300	107...375
$\Delta\sigma_{д.з.}$, МПа	122...327	134...283 навколо гр.БВ: 225...484	134...225 навколо гр.БВ: 188...484	135...484	188...389	152...327
$\Delta\sigma_{д.}$, МПа	126...154	126...154; навколо гр.БВ: 200	126...154; навколо фаз.вид.: 281...346	126...178	126...178	154...178
Розрахункове $\Sigma\sigma_T$, МПа	519...974 (середнє 747)	513...744 (середнє 629); навколо гр.БВ: 678...1081 (середнє 880)	563...942 (середнє 752) навколо фаз.вид.: 768...1318 (середнє 1045)	529...1065 (середнє 794)	607...1046 (середнє 832)	548...1025 (середнє 786)
Дійсне $\sigma_{0,2}$, МПа	605	739	580	650	665	556

Нерівномірний розподіл частинок фазових виділень призводить до зростання дислокаційної щільності в локальних мікрооб'ємах поблизу фазових виділень і границь зерен, що може сприяти нерівномірному рівню механічних властивостей і зниженню тріщиностійкості металу, що спостерігається для зразка FeTi – $\Delta\sigma_{д.з.} \sim 134 \dots 283$ МПа – за об'ємом і $\Delta\sigma_{д.з.} \sim 225 \dots 484$ МПа – біля границь рейкової структури і для зразка TiN $\Delta\sigma_{д.з.} \sim 134 \dots 225$ МПа – за об'ємом, $\Delta\sigma_{д.з.} \sim 188 \dots 484$ МПа – біля границь).

Також слід зазначити, що зміни по дислокаційній щільності призводять до інтенсивного перерозподілу хімічних елементів та, відповідно, зміни характеру фазоутворення в об'ємах і по границях рейкової структури. Оскільки саме дислокації є каналами для переміщення хімічних елементів, що і сприяє розвитку процесів активного виділення фаз в зоні найбільш високої щільності дислокацій.

Для поліпшення механічних властивостей і підвищення тріщиностійкості необхідно рівномірний і невисокий розподіл дислокаційної щільності і рівномірний розподіл дисперсних частинок та фазових виділень в об'ємі зерна.

Слід зазначити, в металі шва, модифікованого ZrO_2 спостерігається найбільш рівномірний розподіл щільності дислокацій, в наслідок формування дрібнозернистої фрагментованої структури.

3.3 Вплив модифікування на склад та розподіл неметалевих включень у металі швів ВМНЛ сталі

3.3.1 Вплив модифікування на розподіл неметалевих включень за розміром в металі швів

Для оцінки впливу модифікування на розподіл неметалевих включень (НВ) за розміром у металі зварних швів, значення розподілу для кожного типу модифікатора було порівняно зі значеннями розподілу НВ для металу без модифікування.

На рис.3.30 представлено розподіл НВ для металу зварного з'єднання без модифікування. Пік розподілу, тобто найбільша частка включень приходить на НВ розміром навколо 0,36 мкм.

Для налізу впливу модифікування на розподіл НВ були складені графіки в двох системах координат (рис.3.31-

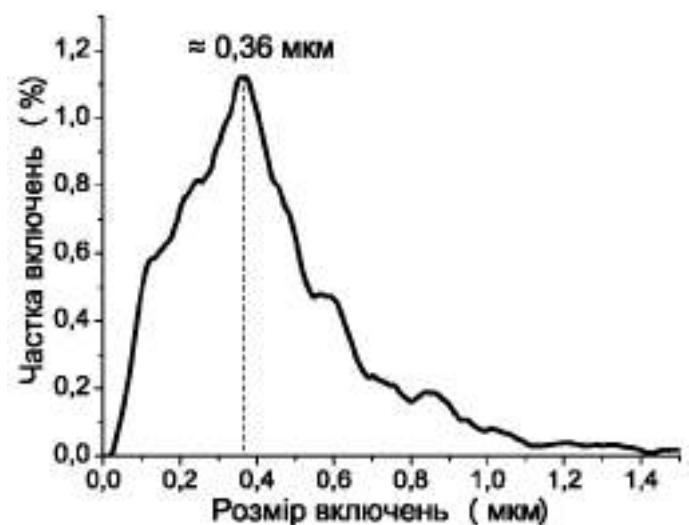


Рис.3.30 Розподіл НВ за розміром для металу зварного шва без модифікування.

3.40), на яких у одній системі координат були відкладені значення розподілу НВ для металу з конкретним модифікуванням (чорна крива) та металу без модифікування (пунктирна крива), а у другій системі координат відкладені значення різниці частки включень. Такій підхід дозволяє швидко оцінити різницю не упускаючи загальну картину зміни, як наприклад зміщення піку розподілу.

Модифікування частинками ZrO_2 (рис.3.31) призводить до невеликого збільшення (до $\approx 0,37$ мкм) розміру включень, що складають основну частку НВ, а також зниження піка розподілу. Більш пологий характер кривій розподілу свідчить про меншу різницю розміру НВ від найменших до найбільших. Найбільші зміни у розподілі – це зменшення НВ розміром $\approx 0,23$ мкм, та збільшення частки НВ розміром $\approx 0,69$ мкм.

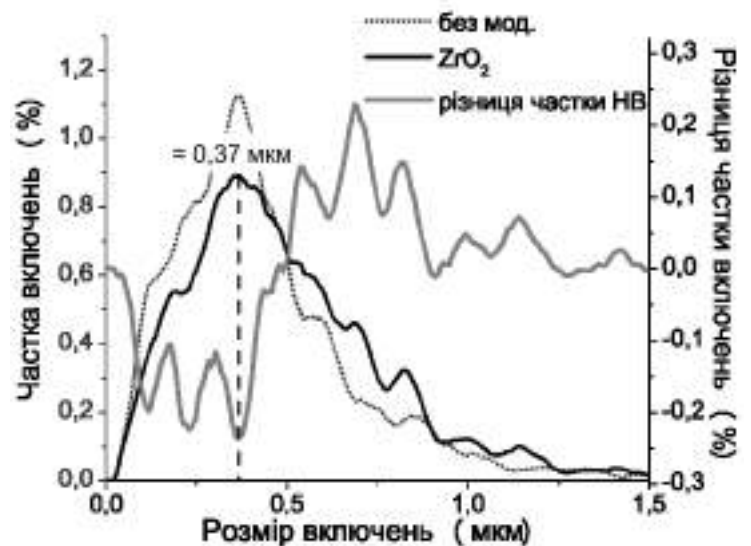


Рис.3.31 Зміна розподілу НВ за розміром при модифікуванні частинками ZrO_2 .

Модифікування частинками TiO_2 (рис.3.32) не призводить до зміщення піку розподілу у порівнянні з металом без модифікування ($\approx 0,36$ мкм), але як і у випадку з ZrO_2 , призводить до більш пологого розподілу розміру НВ ніж у металі без модифікування. Найбільш суттєві зміни у розподілі це

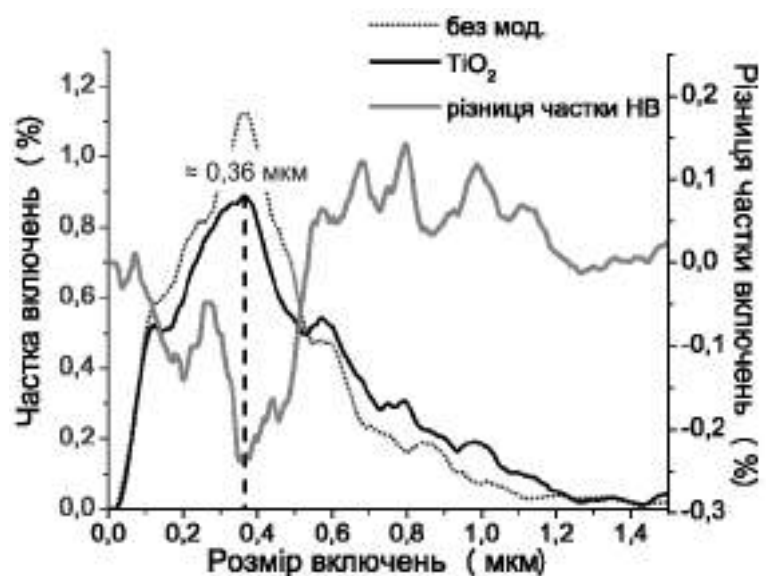


Рис.3.32 Зміна розподілу НВ за розміром при модифікуванні частинками TiO_2 .

зменшення частки НВ розміром $\approx 0,2$ мкм та збільшення частки НВ розміром $\approx 0,8$ мкм.

Для металу шва, що модифіковано частинками Al_2O_3 (рис.3.33), як і для інших оксидних модифікаторів (ZrO_2 , TiO_2), спостерігається зниження піку розподілу НВ до значення $\approx 0,32$ мкм, зниження частки включень розміром $\approx 0,23$ мкм, та збільшення частки включень розміром $\approx 0,6$ мкм та $\approx 0,69$ мкм. В цілому спостерігається підвищення частки включень розміром вище $\approx 0,5$ мкм.

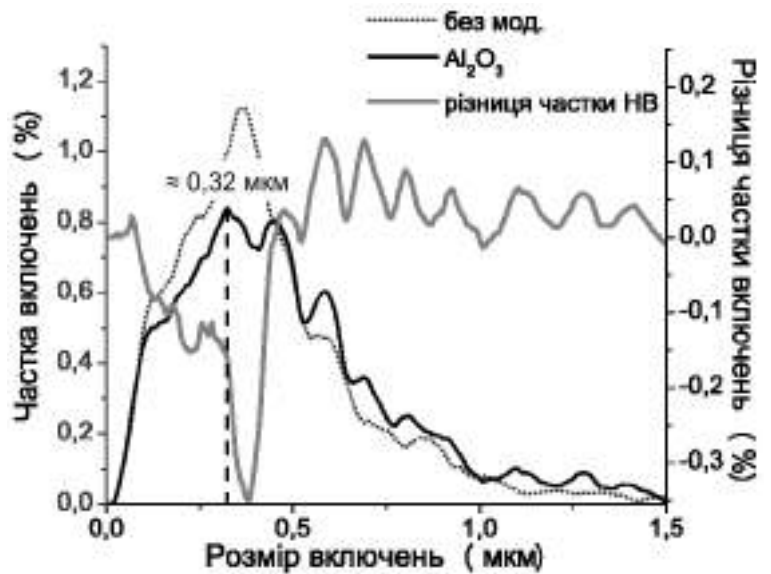


Рис.3.33 Зміна розподілу НВ за розміром при модифікуванні частинками Al_2O_3 .

Для металу зварного з'єднання, модифікованого частинками MgO спостерігається близький до металу без модифікування характер розподілу розміру неметалевих включень (рис.3.34). У порівнянні з впливом модифікування іншими оксидними модифікаторами (ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3) спостерігається

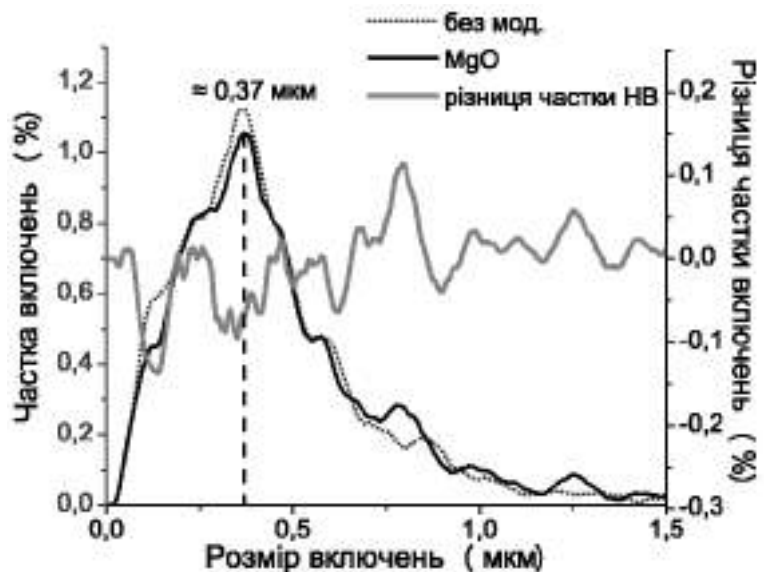


Рис.3.34 Зміна розподілу НВ за розміром при модифікуванні частинками MgO .

незначне зниження частки включень розміром близьким до піку розподілу ($\approx 0,37$ мкм). На рівні з цим, найбільш чутливим впливом модифікування

частинками MgO є зниження частки включень розміром $\approx 0,14$ мкм, та збільшення частки включень розміром $\approx 0,79$ мкм.

Для металу швів, що модифіковано частинками TiC (рис.3.35) спостерігається більш пологий характер розподілу. Для металу модифікованого TiC характерна найбільша частка включень розміром $\approx 0,34$ мкм. Спостерігається зниження частки включень розміром $\approx 0,15$ мкм, та збільшення НВ розміром $\approx 0,66$ мкм.

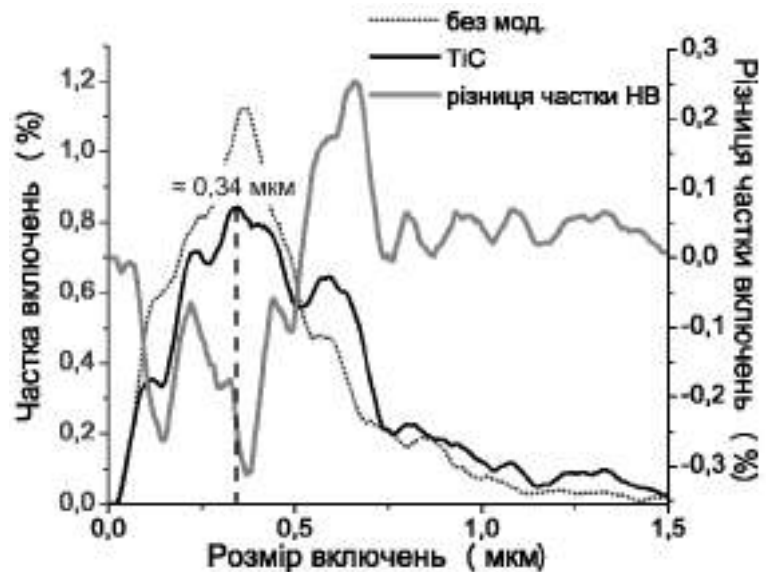


Рис.3.35 Зміна розподілу НВ за розміром при модифікуванні частинками TiC.

Модифікування металу шву частинками SiC призводить до близького характеру розподілу НВ у порівнянні з металом без модифікування (рис.3.36), що свідчить про невисокий вплив модифікування SiC на розподіл НВ у металі зварного шва. Спостерігається відносно невелике зменшення максимальної частки НВ та зміщення піку до середнього розміру частинок $\approx 0,34$ мкм. Спостерігається зниження частки включень розміром $\approx 0,12$ мкм, та збільшення НВ розміром $\approx 0,55$ мкм.

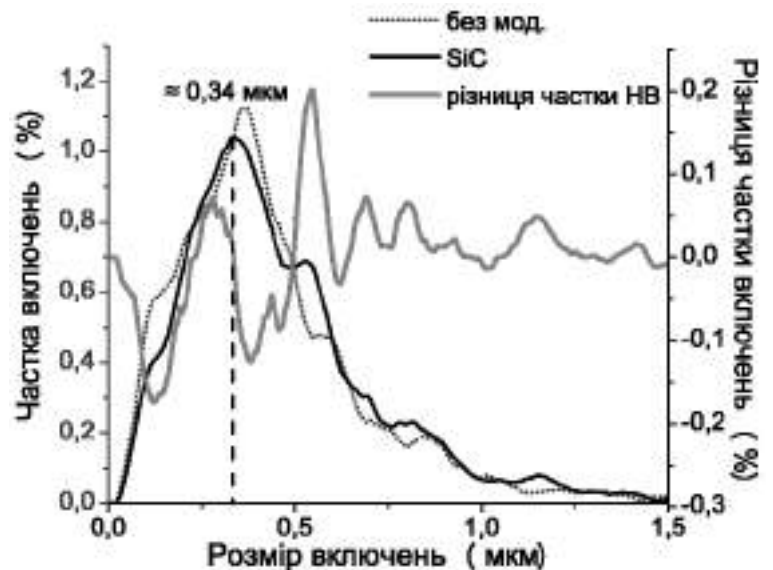


Рис.3.36 Зміна розподілу НВ за розміром при модифікуванні частинками SiC.

Для металу зварного з'єднання, що було модифіковано частинками VC (рис. 3.37) спостерігається відносно пологий розподіл НВ близький до характеру розподілу для TiC (рис.3.35).

Відносно металу без модифікування, для VC спостерігається найбільше зміщення піку розподілу розміру включень до $\approx 0,4$

мкм. Спостерігається зниження частки включень розміром $\approx 0,12$ мкм, та збільшення НВ розміром $\approx 0,53$ мкм. Модифікування VC змінює характер розподілу в більшому ступені серед всіх досліджених модифікаторів.

Для шва, модифікованого NbC (рис.3.38) спостерігаються невеликі відмінності характеру розподілу НВ. Пік розподілу припадає на розмір включень $\approx 0,32$ мкм. Спостерігається зниження частки включень розміром $\approx 0,15$ мкм та $\approx 0,21$ мкм і збільшення НВ розміром $\approx 0,52$ мкм.

Модифікування частками FeTi (рис.3.39) не призводить до зміщення піку розподілу у порівнянні з металом без модифікування ($\approx 0,36$ мкм). Характер розподілу дуже близький до металу без модифікування. Найбільш суттєві

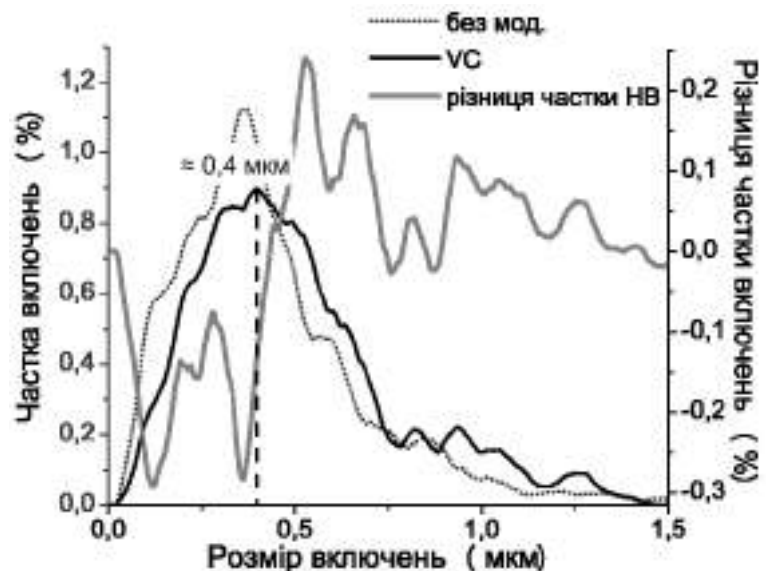


Рис.3.37 Зміна розподілу НВ за розміром при модифікуванні частинками VC.

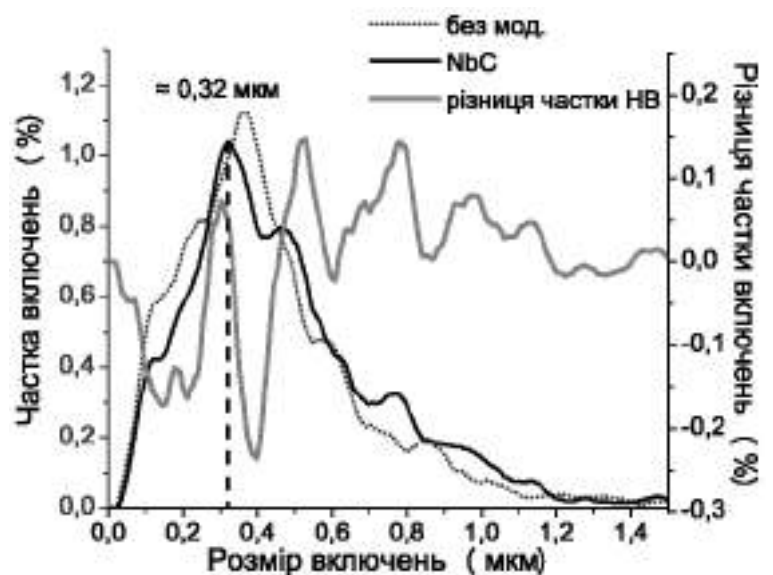


Рис.3.38 Зміна розподілу НВ за розміром при модифікуванні частинками NbC.

зміни, це зменшення доли включень розміром $\approx 0,16$ мкм, та збільшення частки НВ розміром $\approx 0,53$ мкм.

Для металу шва, що модифіковано TiN (рис.3.40) спостерігається невелике зміщення піку розподілу до зниження максимальної частки включень до 0,33 мкм. Також спостерігається зменшення частки НВ розміром $\approx 0,16$ мкм, та збільшення НВ розміром $\approx 0,55$ мкм.

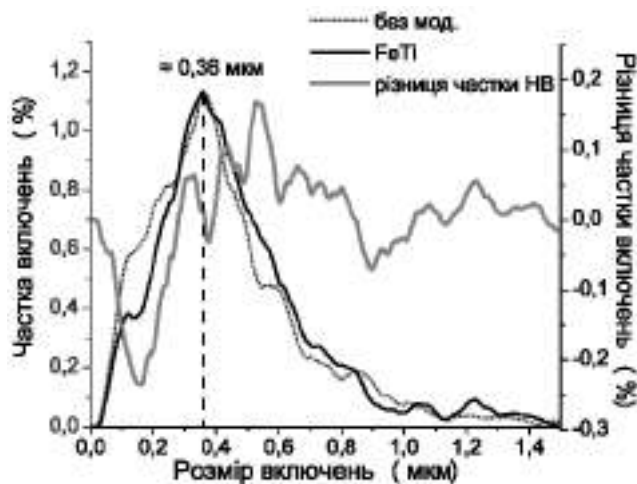


Рис.3.39 Зміна розподілу НВ за розміром при модифікуванні частинками FeTi.

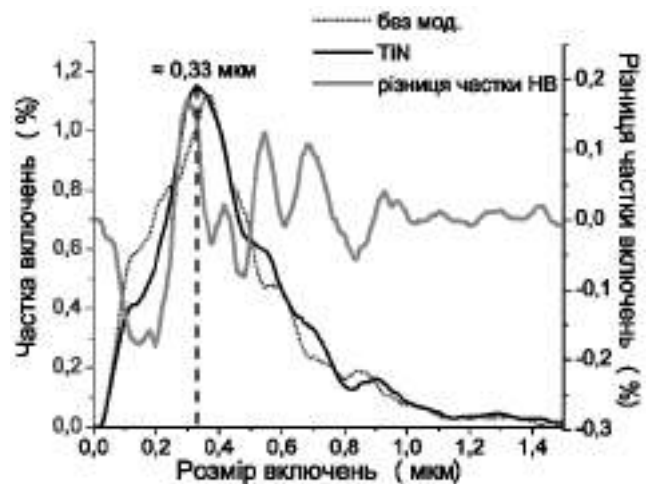


Рис.3.40 Зміна розподілу НВ за розміром при модифікуванні частинками TiN.

З отриманих даних встановлено, що модифікування впливає на розподіл НВ але для узагальнення впливу необхідно розглянути ці зміни у комплексі. Узагальнення характеру впливу модифікування на розподіл НВ за розміром представлено на рис. 3.41. Чорною кривою виділено

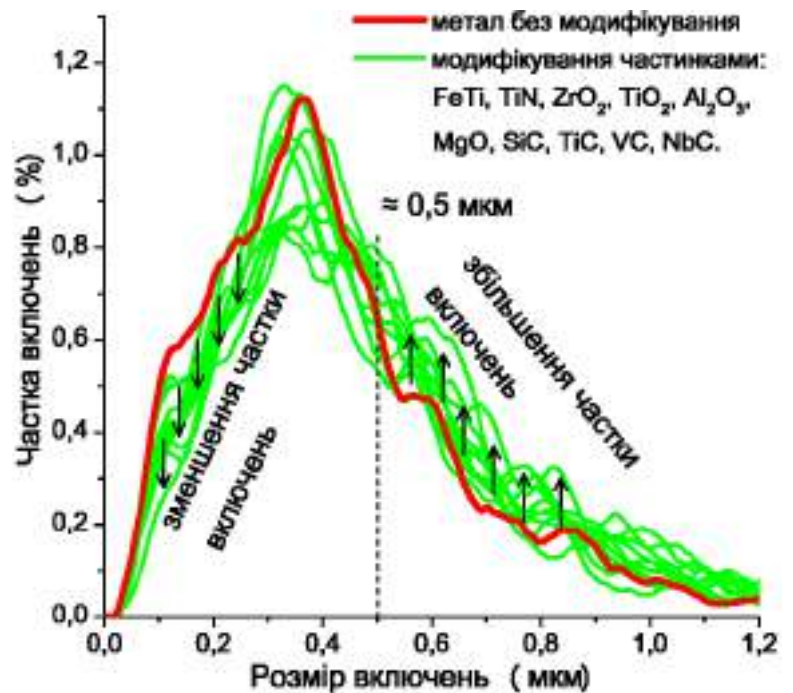


Рис.3.41 Загальний вплив модифікування на розподіл НВ за розміром у металі зварних швів.

розподіл для металу без модифікування, а багатьма сірими кривими – розподіл для всіх модифікаторів, що було досліджено.

Можна бачити, що з одного боку піка розподілу (0,36 мкм), значення частки включень для модифікованого металу нижче кривої для металу без модифікатора, що свідчить про зменшення частки включень розміром менше пікового значення 0,36 мкм. З іншого боку спостерігається збільшення частки включень розміром крупніше за 0,36 мкм. Як що узагальнити ці два факти то можна зробити висновок, що модифікування призводить до укрупнення НВ у металі зварного шва.

3.3.2 Вплив модифікування на склад та морфологію неметалевих включень

Для визначення впливу модифікування на склад неметалевих включень були проведені дослідження з застосуванням унікального наукового комплексу – Оже-мікрозонд JAMP 9500F, забезпечений системою мікроаналізу INCA 350.

Були проаналізовані склади НВ на мікрошліфах до хімічного травлення (рис.3.42, 3.44), а також на зламах зразків після механічних випробувань (рис.3.43, 3.45).

Результати досліджень довели, що практично всі проаналізовані включення представляють композицію оксидів марганцю, кремнію, алюмінію, титану і сірки при різному співвідношенні компонентів (табл. 3.5-3.8). Не вдалось встановити однозначного впливу модифікування на хімічний склад НВ.

Рідко зустрічаються включення з підвищеним вмістом вуглецю (рис.3.43, 3.45, табл.4.3,5.), але їх виявлення не пов'язано з типом модифікування і включення такого типу було виявлено для всіх досліджених зразків.

Лише у зразках металу швів, що було модифіковано частинками TiN зустрічаються включення нітридного характеру (рис.3.46), але такі включення зустрічаються складної морфології. Області насичені TiN оточують НВ оксиду алюмінію. Це дозволяє зробити висновок про те, що подібні включення сформувались у процесі кристалізації із рідкої фази. Це може свідчити про те,

що частинки модифікаторів у процесі зварювання розчиняються у металі зварювальної ванни.

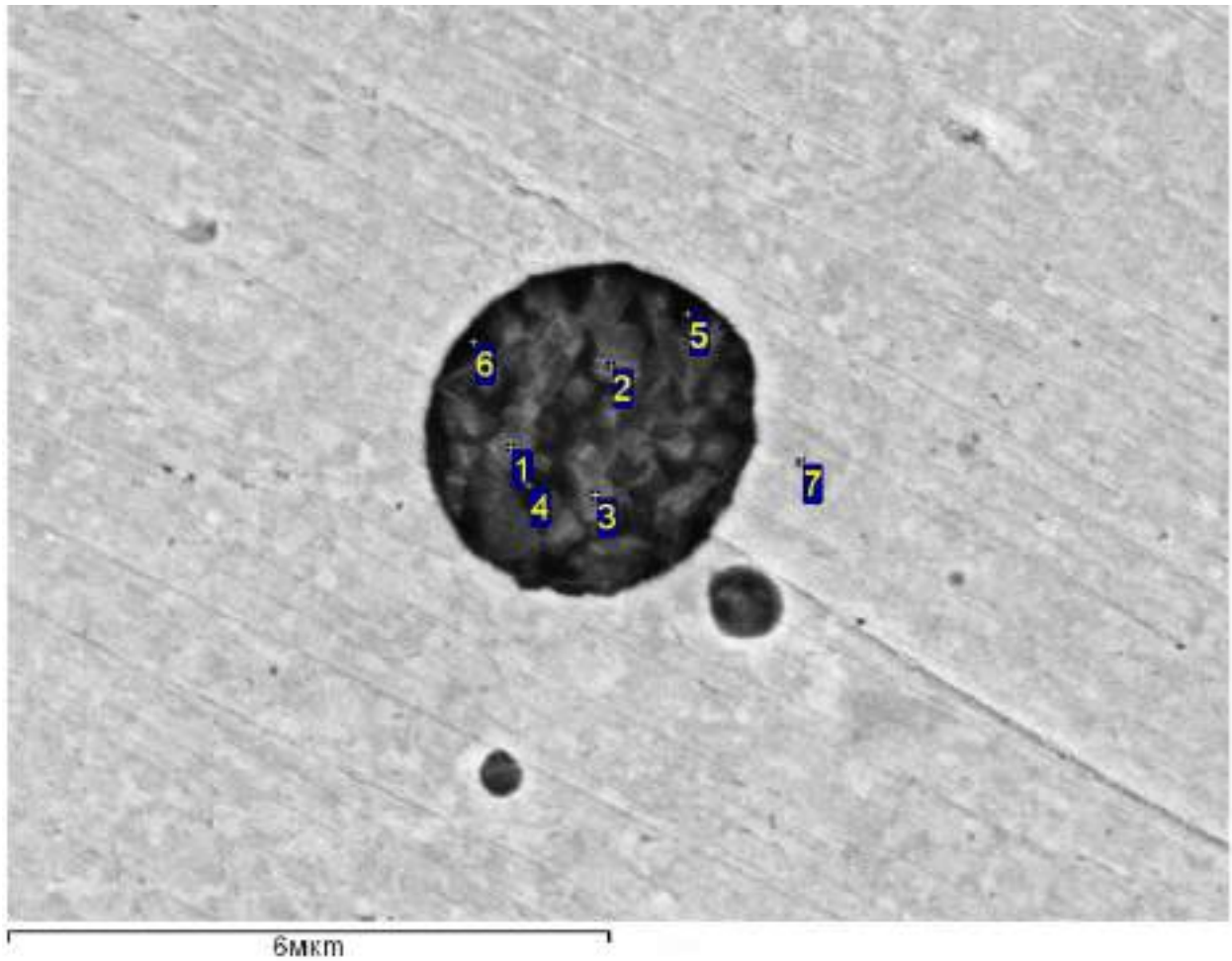


Рис.3.42 Електронне зображення НВ у зразку, що модифіковано TiC.

Таблиця 3.5 Результаті дослідження складу НВ у зразку, що модифіковано TiC.

Спектр	C	O	Al	Si	Ti	Mn	Fe
1	0.26	41.05	20.33	2.19	8.00	26.68	1.49
2	0.39	38.23	18.87	4.43	5.31	29.70	3.07
3	0.70	43.13	15.66	5.87	11.52	20.82	2.29
4	0.00	40.34	13.80	5.73	15.43	19.40	5.31
5	0.51	37.08	13.08	9.88	6.49	27.10	5.86
6	0.00	34.50	9.00	12.62	5.20	25.77	12.91
7	0.49	0.30	0.23	0.15	0.00	0.59	98.23

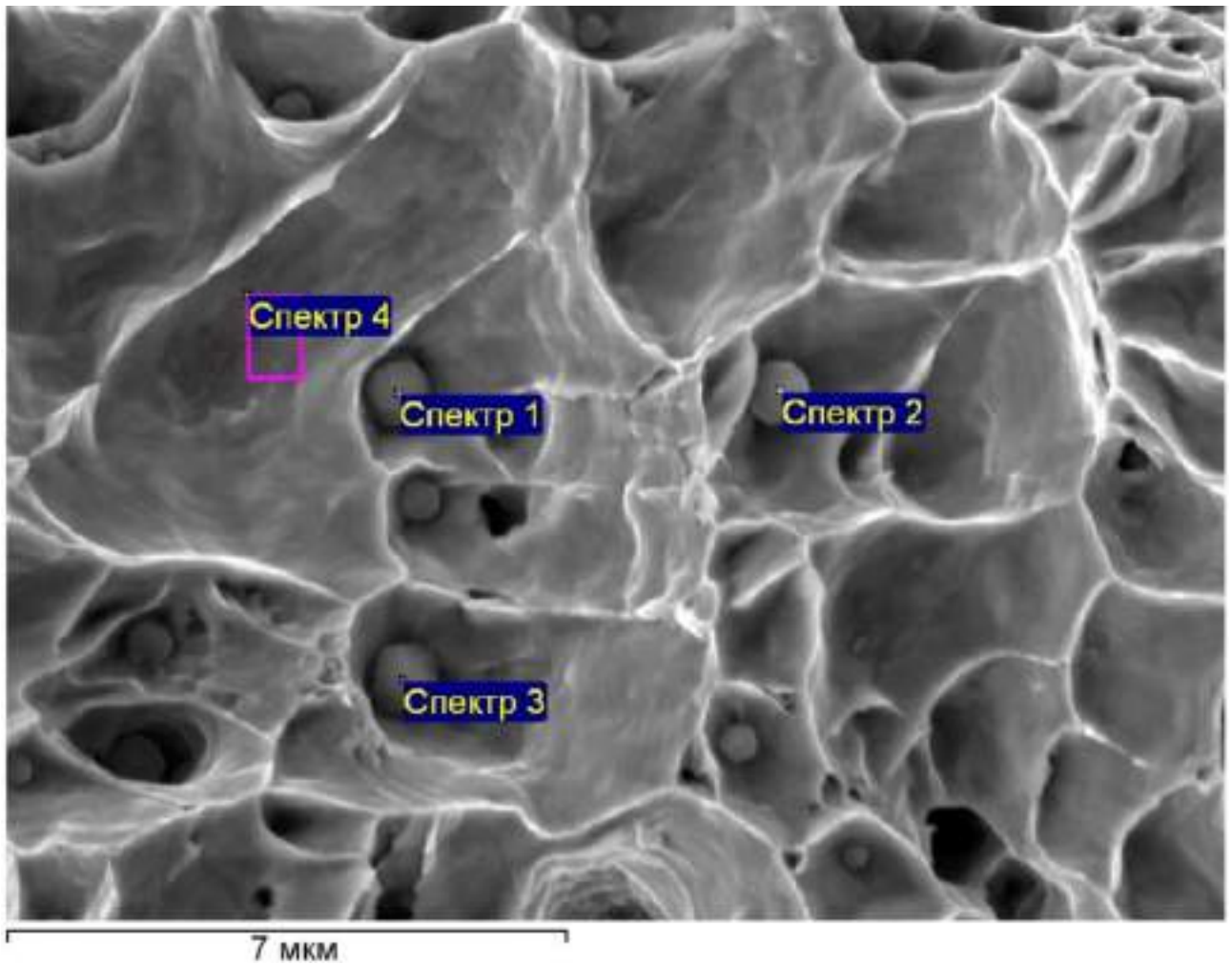


Рис.3.43 Електронне зображення НВ на зламі зразка металу шва без модифікування.

Таблиця 3.6 Результаті дослідження складу НВ на зламі зразку металу шву без модифікування.

Спектр	C	O	Al	Si	S	Ti	Mn	Fe
1	1.55	41.23	15.32	8.79	0.37	2.30	23.08	7.35
2	2.33	37.50	13.73	8.72	0.83	1.81	22.59	12.49
3	0.27	3.23	1.66	3.50	0.51	4.22	56.39	30.22
4	0.29	0.13	0.01	0.10	0.00	0.15	1.71	97.61

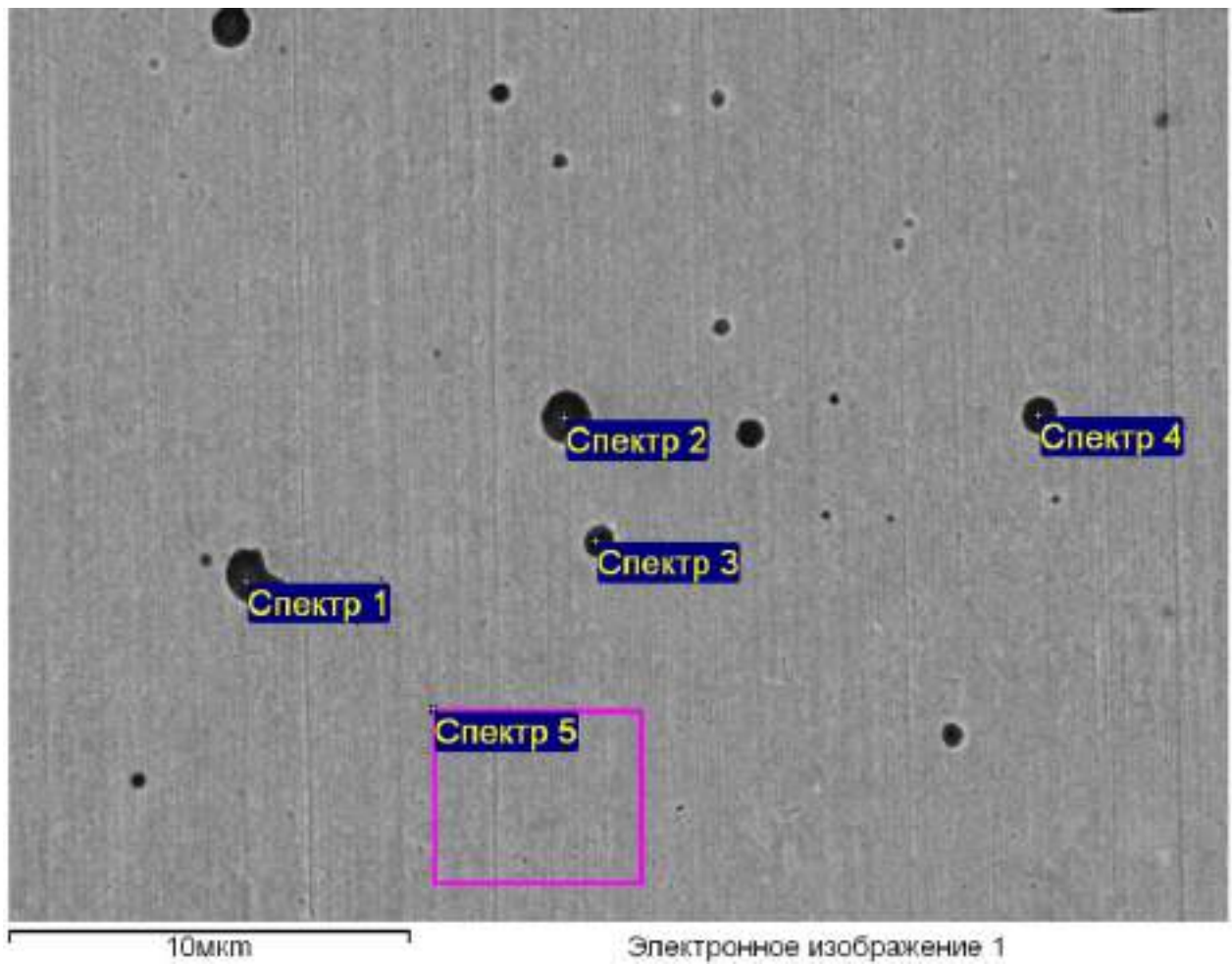


Рис.3.44 Електронне зображення НВ у зразку, що модифіковано TiN.

Таблиця 3.7 Результаті дослідження складу НВ у зразку, що модифіковано TiN.

Спектр	O	F	Al	Si	S	Ti	Mn	Fe	Mo
1	38.27	2.15	10.44	13.42	1.04	1.82	27.90	4.96	0.00
2	38.87	1.35	9.43	13.36	0.68	1.98	28.68	4.49	1.17
3	33.24	2.09	8.49	11.05	2.47	1.65	30.42	10.59	0.00
4	36.08	1.81	8.49	13.06	0.64	2.01	25.91	10.91	1.08
5	0.00	0.08	0.00	0.46	0.00	0.00	1.47	96.62	1.37

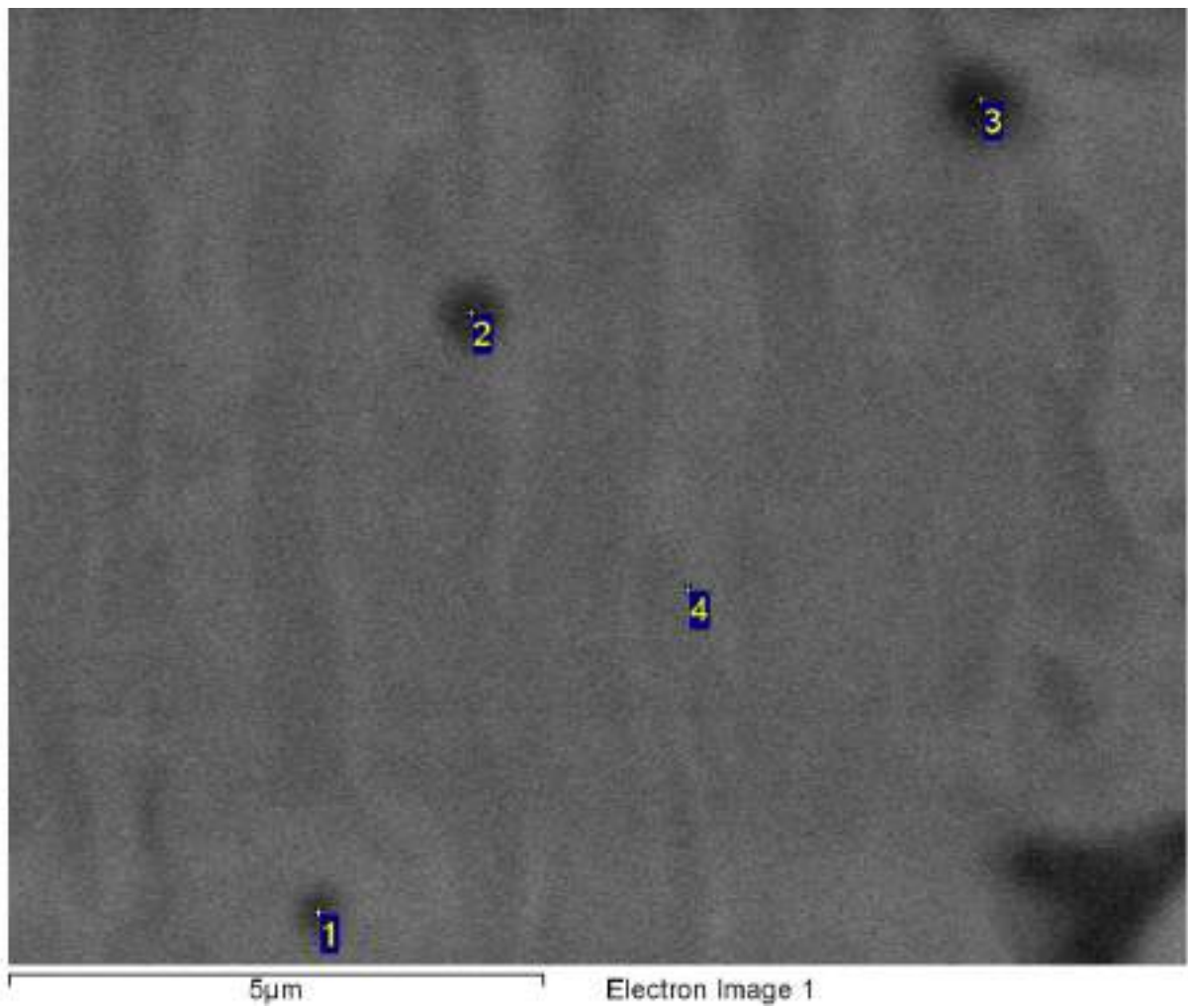
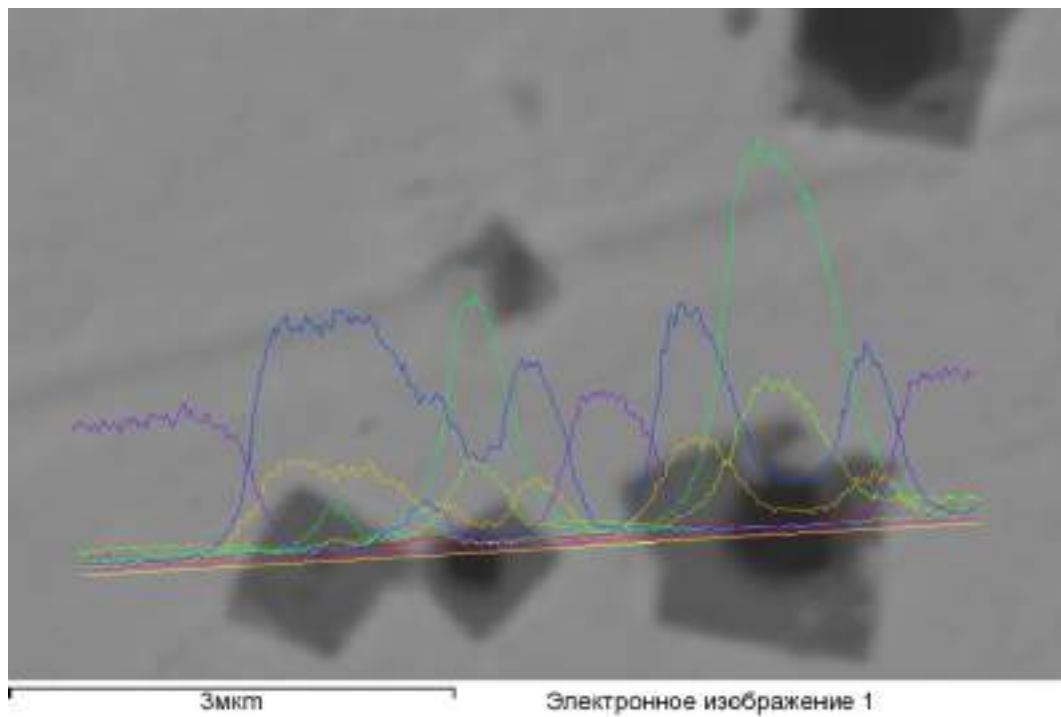


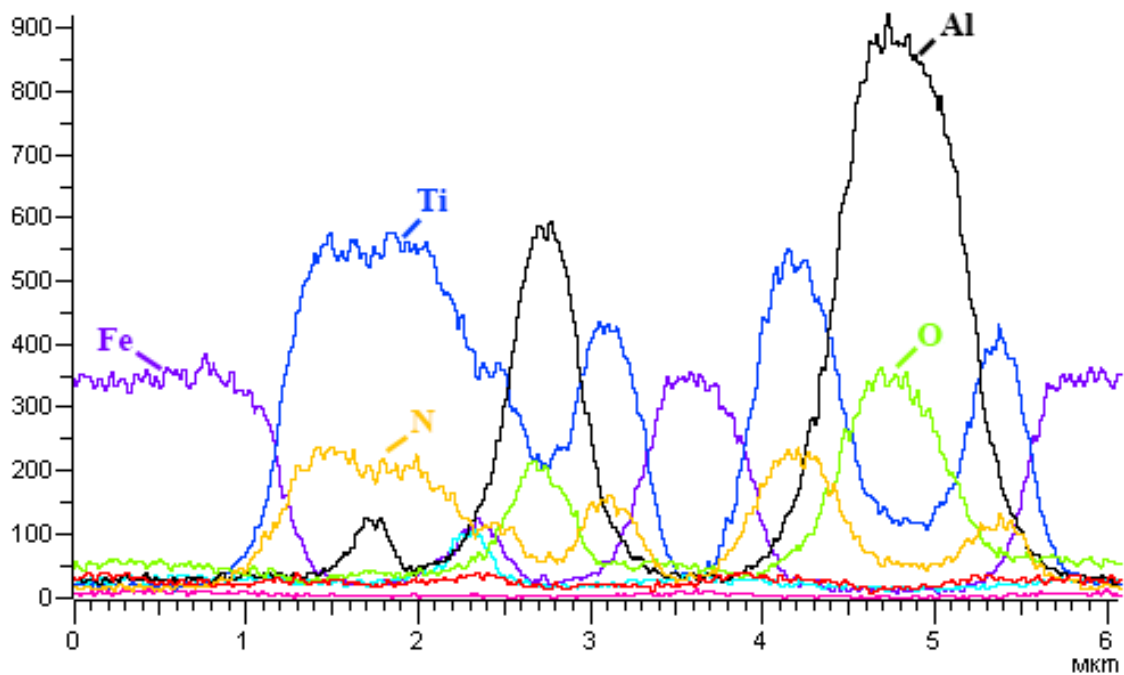
Рис.3.45 Електронне зображення НВ у зразку, що модифіковано FeTi.

Таблиця 3.8 Результаті дослідження складу НВ у зразку, що модифіковано FeTi.

Спектр	C	N	O	Al	Si	S	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu
1	5.22	0.00	1.77	0.71	0.45	0.47	0.39	2.69	84.78	2.20	1.31
2	5.20	0.00	5.70	2.86	0.96	0.87	0.75	4.46	76.37	1.76	1.06
3	7.17	0.00	0.31	0.14	0.12	2.86	0.00	10.35	76.54	1.52	1.00
4	6.22	0.00	0.50	0.00	0.16	0.00	0.00	0.97	88.98	2.00	1.19



а)



б)

Рис.3.46 Результати аналізу морфології НВ методом лінійного сканування за обраним елементом у металі шву, що було модифіковано TiN.

Аналіз морфології НВ (рис.3.47), показав складну форму частини НВ, що зустрічаються у шві. Маючи переважно оксидний характер НВ збудовано з

окремих областей, що насичені елементами легування, елементами модифікатору, сіркою і. т.д.

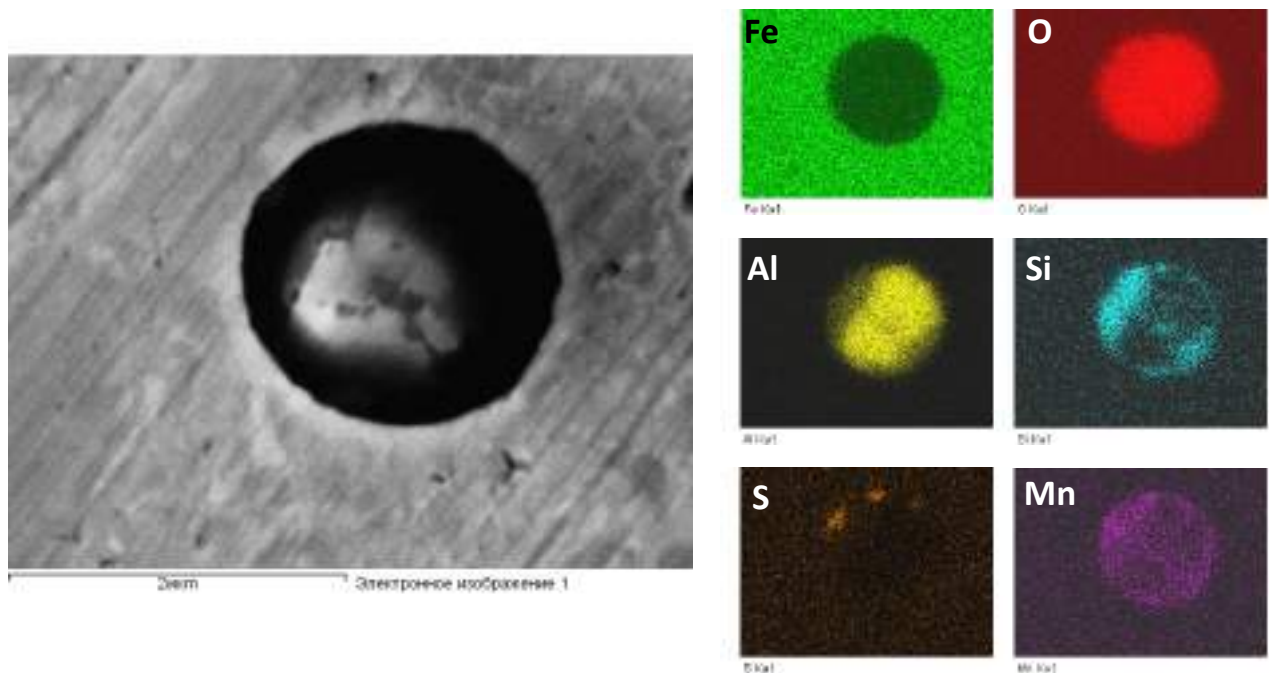


Рис.3.47 Результати аналізу морфології НВ оксидного типу у зразку, що модифіковано ZrO_2 .

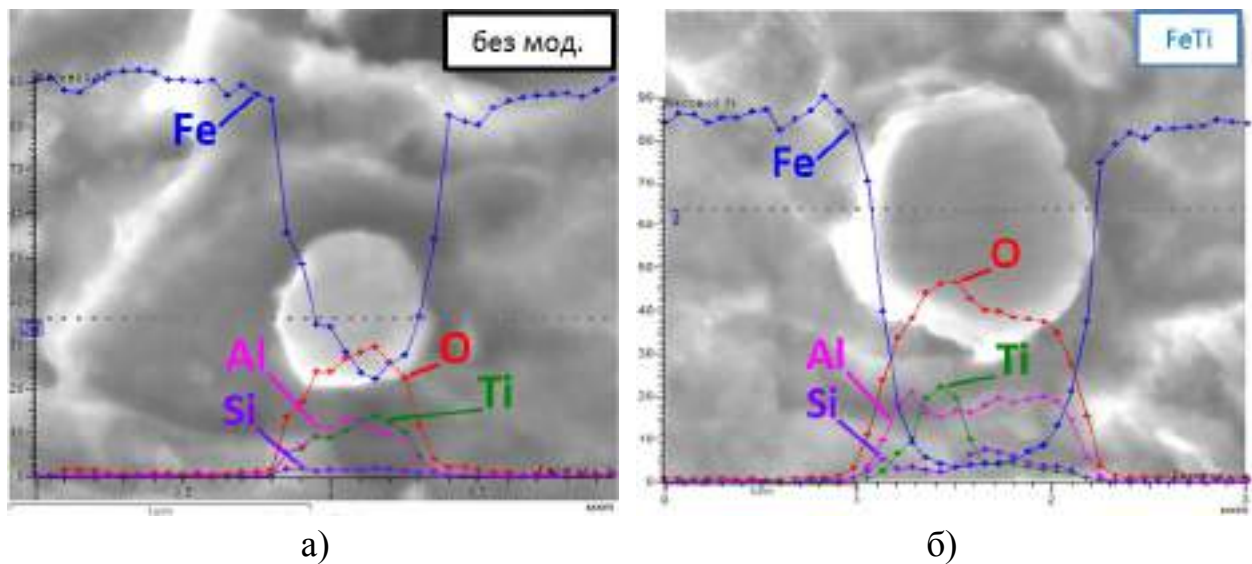


Рис.3.48 Результати аналізу морфології НВ методом лінійного сканування за обраним елементом у металі шву: а) без модифікування; б) модифікованого частинками FeTi

Всі дослідженні включення можна умовно розділити на два типи. Перший – включення однорідні за своєю морфології (рис.3.48 а) (не більше 30 % для

металу без модифікування). Другий – включення складної морфології (рис.3.48 б).

Аналіз отриманих даних не дозволив встановити однозначно вплив модифікування на склад дисперсних НВ. Однак, модифікування призводить до формування переважно складних по морфології НВ, а модифікування титановмістними модифікаторами (TiN , FeTi , TiO_2) - до формування складних НВ, на (або поблизу) поверхні яких присутні області збагачені титаном, які, як відомо, оказують істотний вплив на формування мікроструктури.

В ході дослідження методами мікрорентгеноспектрального аналізу не вдалося виявити первинних частинок модифікаторів.

Висновки до Розділу 3

1. Модифікування дисперсними частинками металу зварного шва впливає на формування вторинної мікроструктури: модифікування ZrO_2 та MgO призводить до підвищення значень Ф/Б (0,428 та 0,449 відповідно) у порівнянні з металом шва без модифікування(0,369); модифікування TiO_2 та Al_2O_3 призводить до незначного зниження значень Ф/Б (0,333 та 0,351 відповідно); модифікування карбідними (SiC , TiC , VC , NbC) та титановмістними (FeTi , TiN) модифікаторами призводить до зниження значень Ф/Б (найнижчі значення Ф/Б для SiC та TiN - 0,136 та 0,056 відповідно).
2. Виявлені фазові виділення, що по хімічному складу близькі чи повністю відповідають складу частинок модифікаторів. Розподіл та форма таких фазових виділень свідчить про те, що частинки модифікаторів розчиняються у рідкометалевій ванні та виділяються з пересиченого розчину у вигляді окремих фаз.
3. Встановлено, що для зразків металу шву модифікованого титановмістними модифікаторами (як TiN та FeTi), фазові виділення що близькі за складом до частинок модифікаторів формуються у об'ємі зерна металу, тоді як для

металу модифікованого карбідними чи оксидними модифікаторами такі фазові виділення формуються по границях зерен.

4. Встановлено, що для зразків металу шву модифікованого титановмістними модифікаторами (TiN та FeTi), спостерігається підвищена щільність дислокацій поблизу границь зерен ($2\div 3 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ при модифікуванні TiN та 10^{11} см^{-2} при модифікуванні FeTi).
5. Встановлено, що при модифікуванні металу шву дисперсними частинками призводить до укрупнення неметалевих включень (зменшення частки включень розміром $< 0,36 \text{ мкм}$ та збільшення частки включень розміром $> 0,36 \text{ мкм}$).
6. При дослідженні хімічного складу неметалевих включень встановлено, що всі проаналізовані включення представляють композицію оксидів марганцю, кремнію, алюмінію, титану і сірки при різному співвідношенні компонентів. Не вдалось встановити однозначного впливу модифікування на хімічний склад НВ, однак встановлено що модифікування призводить до формування переважно складних по морфології неметалевих включень, а модифікування титановмістними модифікаторами (TiN, FeTi, TiO₂) - до формування складних НВ, на (або поблизу) поверхні яких присутні області збагачені титаном.
7. В ході дослідження методами трансмісійної електронної мікроскопії та мікрорентгеноспектрального аналізу не вдалося виявити первинних частинок модифікаторів.

РОЗДІЛ 4. Вплив модифікування на температурні параметри структурно-фазового перетворення металу зварних швів ВМНЛ сталей

Для оцінки впливу модифікування на температурні параметри структурно-фазового перетворення металу зварного з'єднання були проведені дилатометричні випробування на установці «Gleeble-3800» та побудовані термокінетичні діаграми розпаду переохолодженого аустеніту (ТКД). Визначені температури початку та закінчення бейнітного перетворення (Бп та Бз відповідно); температури початку та закінчення мартенситного перетворення (Мп та Мз відповідно); температури максимальної інтенсивності перетворення аустеніту (T_V); величини максимальної інтенсивності перетворення (V_{MAX}); величини об'ємного ефекту перетворення (S), значення мікротвердостей, що отримано при різних навантаженнях (HV0,1 та HV1).

Методики проведення дилатометричних випробувань, дюриметричного аналізу, а також методика визначення кінетичних параметрів перетворення (T_V , V_{MAX} та S) викладено у Розділі 2.

4.1 Термокінетика структурно-фазового перетворення металу без модифікування

Аналіз дилатограм структурно-фазового перетворення та побудованої ТКД (рис 4.1) для металу шву без модифікування показали монотонний характер перетворення на всьому інтервалі швидкостей охолодження, що свідчить про те, що при формуванні

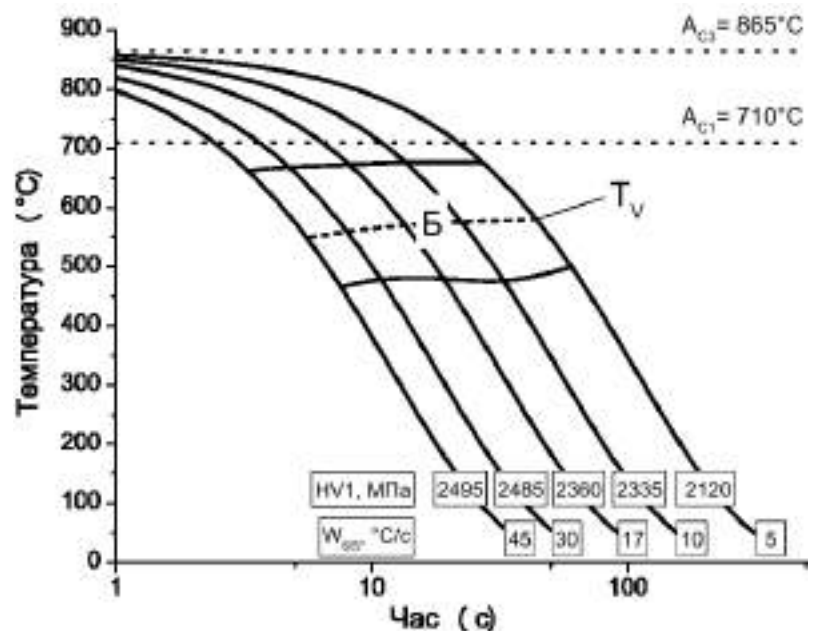


Рис.4.1 ТКД для металу шва без модифікування.

різних структурних складових це проходить одночасно чи скоріше про те, що формування однієї структурної складової плавно переходить у формування іншої.

Металографічний аналіз показав, що мікроструктура зразка без модифікаторів, що охолоджено зі швидкістю $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ за секунду ($W_{6/5}=5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$) (рис. 4.2) складається з суміші ЗГФ ($\text{HV}_{0,1}$ від 1800 до 1990 МПа) та ВЗФ ($\text{HV}_{0,1}$ від 1650 до 1800 МПа) і елементами ГФ ($\text{HV}_{0,1}$ від 1970 до 2420 МПа). Інтегральна мікротвердість зразка металу шва $\text{HV}_1=2120$ МПа.

Для металу зразка без модифікування з $W_{6/5}=10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$ мікроструктура складається з суміші ЗГФ та ВЗФ, ГФ і деяких платівок бейніту (рис.4.3). Інтегральна твердість $\text{HV}_1=2335$ МПа. У порівнянні зі зразком при $W_{6/5}=5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$ спостерігається зростання кількості ГФ, який набув вигляду крупно-голчастого ($\text{HV}_{0,1}$ від 1930 до 2450 МПа), зменшення структурно вільного Ф ($\text{HV}_{0,1}$ від 1810 до 1870 МПа), а також виявлені платівки бейніту ($\text{HV}_{0,1}$ від 1960 до 1970 МПа).

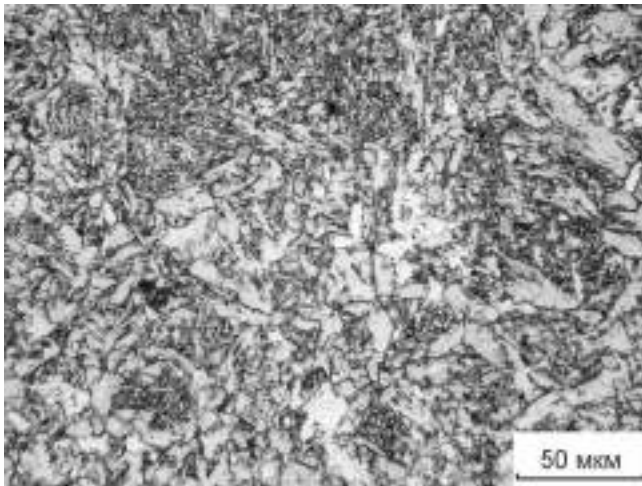


Рис.4.2 Мікроструктура металу шва без модифікування при $W_{6/5}=5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$.

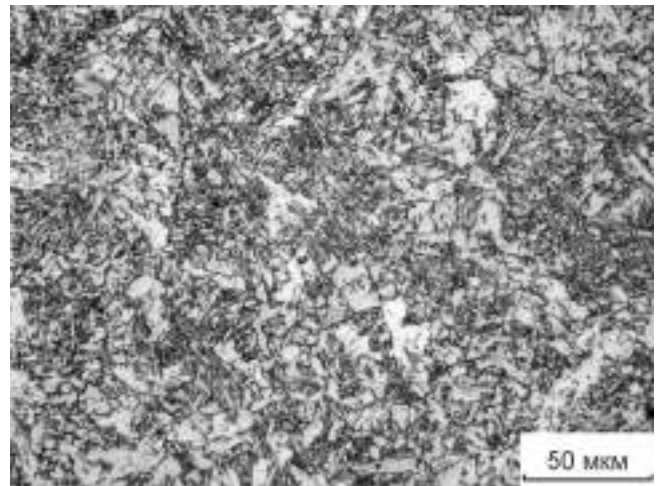


Рис.4.3 Мікроструктура металу шва без модифікування при $W_{6/5}=10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$

Для зразка, що отримано при $W_{6/5}=17\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$ структура складається з ГФ, бейніту і структурно вільного Ф (рис.4.4). Спостерігається деяке зменшення кількості ГФ (в порівнянні з зразком при $W_{6/5}=10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$) з мікротвердістю $\text{HV}_{0,1}$ від 2060 до 2320 МПа; збільшення великих виділень структурно-вільного Ф з мікротвердістю $\text{HV}_{0,1}$ від 1810 до 1870 МПа; менше виділень пластин бейніту з мікротвердістю $\text{HV}_{0,1}$ від 1920 до 2010 МПа. Інтегральна твердість становить $\text{HV}_1=2360$ МПа.

У мікроструктурі зразка металу шва отриманого при $W_{6/5}=30$ °C/c (рис.4.5) спостерігається більше ГФ (HV_{0,1} від 2070 до 2280 МПа) і менше невеликих ділянок бейніту (HV_{0,1} від 1980 до 2010 МПа), по межах зерен якого випав ферит, стали менше зерна і кількість структурно-вільного фериту (HV_{0,1} від 1810 до 1860 МПа). Інтегральна твердість металу зразка становить HV₁=2485 МПа.

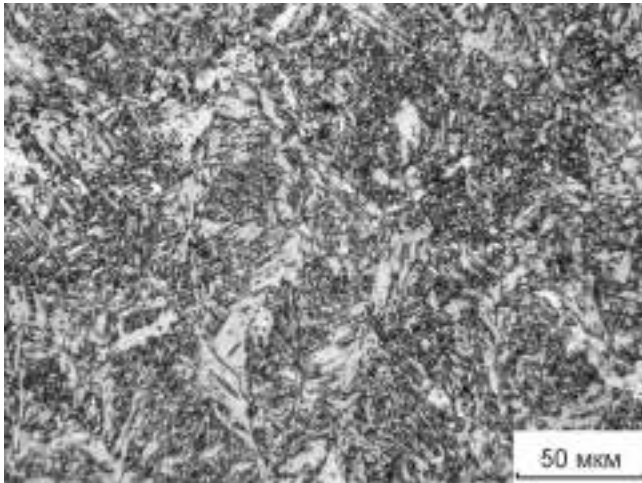


Рис.4.4 Мікроструктура металу шва без модифікування при $W_{6/5}=17$ °C/c.

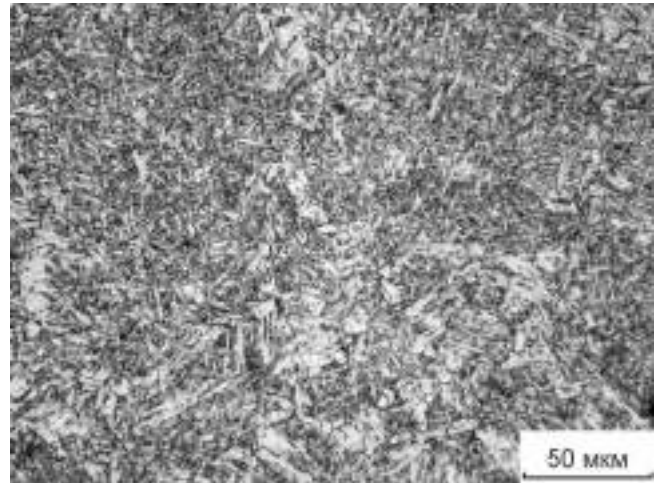


Рис.4.5 Мікроструктура металу шва без модифікування при $W_{6/5}=30$ °C/c.

Мікроструктура зразка з $W_{6/5}=45$ °C/c (рис.4.6) складається з суміші бейніту, Ф і з переважно ГФ. Спостерігається змінений ГФ – дрібні деформовані голки (HV_{0,1} від 2150 до 2270 МПа). У порівнянні з $W_{6/5}=30$ °C/c залишилося ще менше ділянок бейніту з мікротвердістю HV_{0,1} від 1930 до 2010 МПа. Змінилася форма структурно-вільного Ф з рівноосних зерен на витягнуті (HV_{0,1} від 1870 до 1890 МПа). Інтегральна твердість становить HV₁=2495 МПа.

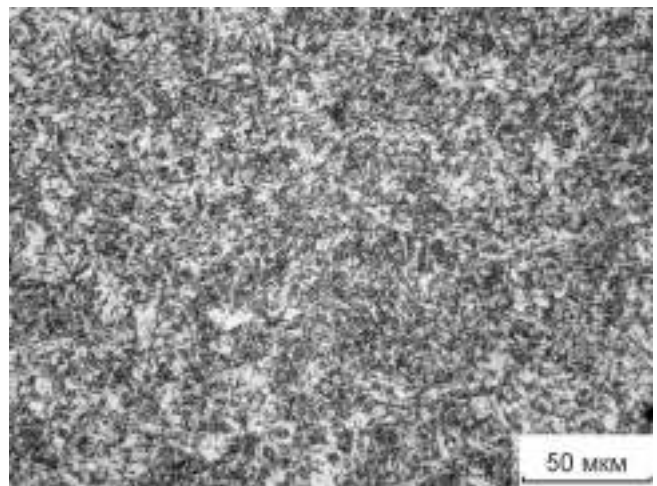


Рис.4.6 Мікроструктура металу шва без модифікування при $W_{6/5}=45$ °C/c.

Параметри термодинаміки структурно-фазового перетворення для металу шва без модифікування приведено у табл.4.1.

Відомо, що структурно-фазове перетворення аустеніту пов'язане з поняттями часу дифузії вуглецю та переохолодження. Чим швидше відбувається охолодження (чим більше значення $W_{6/5}$) тим більше переохолодження і тим менше часу на дифузію при високій температурі.

Таблиця 4.1 Параметри термokinетики структурно-фазового перетворення для металу шва без модифікування

$W_{6/5}$ °C/c	A_{C1} °C	A_{C3} °C	Бп °C	Бз °C	T_V °C	V_{MAX} мкм/ °C	S мкм	HV1 МПа
5	708	861	676	499	579	0,485	31,4	2120
10	698	855	677	470	576	0,486	33,7	2335
17	714	872	672	482	571	0,456	34,2	2360
30	712	870	669	481	560	0,348	31,4	2485
45	718	868	662	466	549	0,383	32,7	2495

Вочевидь, що $W_{6/5}$ впливає на отриману кристалічну структуру, а також на кінцеві властивості металу, але також вочевидь, що $W_{6/5}$ впливає на початок фазового перетворення. З підвищенням $W_{6/5}$ відбувається зниження температури Бп. Але з таблиці 1, можна бачити, що для $W_{6/5}=5$ °C/c Бп=676 °C тоді як з підвищенням $W_{6/5}$ до 10 °C/c температура Бп підвищується на 1 °C. Це може бути як похибкою вимірювання, так і результатом хімічної неоднорідності самого металу шва у якому, перетворення почалось раніше в деякої сегрегаційної області. В той час температура максимальної інтенсивності перетворення T_V змінюється монотонно зі зміною швидкості охолодження и значеннями мікротвердості металу.

4.2 Термokinетика структурно-фазового перетворення металу модифікованого ZrO_2

Аналіз ТКД металу шву, що було модифіковано ZrO_2 (рис. 4.7) показує, що для всіх значень швидкостей охолодження ($W_{6/5}$) окрім 45 °C/c спостерігається монотонний характер перетворення, а для максимальної швидкості – появлення незначної кількості мартенситної фази. У порівнянні з ТКД для металу без модифікування декілька знизилась критичні температури перетворення аустеніту (до 16 °C при $W_{6/5}=30$ °C/c).

Мікроструктура зразка, що модифіковано частинками ZrO_2 при швидкості охолодження $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$ складається з суміші різного Φ : Φ пластинчастого, фериту з неупорядкованою другою (карбідною) фазою (Φ_n), фериту з упорядкованою другою фазою (Φ_y) (рис.4.8) і невеликої кількості $\Gamma\Phi$.

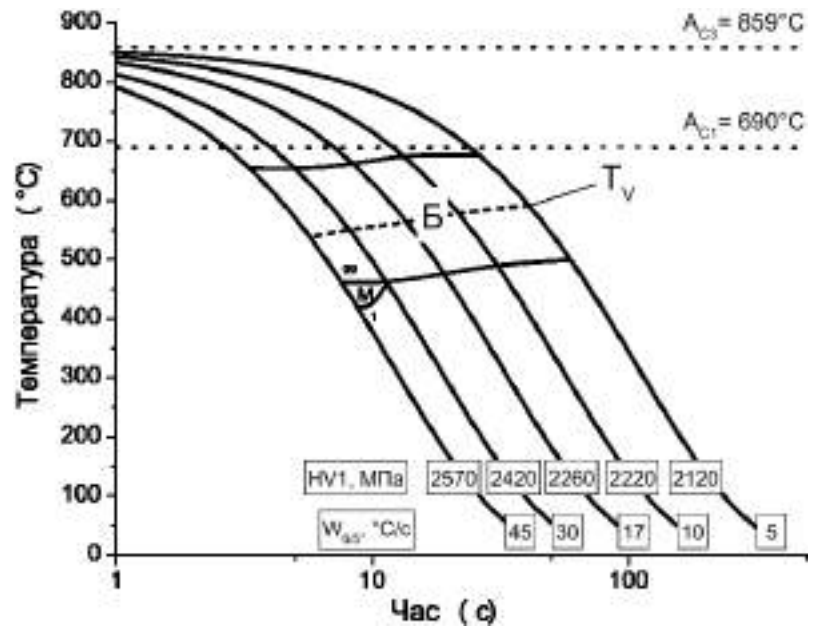


Рис.4.7 ТКД для металу шва, що модифіковано частинками ZrO_2 .

Мікротвердість зразка становить $HV1=2120$ МПа.

Мікроструктура зразка отриманого при $W_{6/5}=10\text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$ складається з суміші Φ різного типу і виділеннями бейніту. Переважно спостерігається Φ_n та Φ_y , зустрічаються ділянки кошикового плетіння тонких голок – $\Gamma\Phi$, також ділянки структурно вільного Φ і ділянки БВ в якому голки розташовані під кутом 60° (рис.4.9). Твердість зразка складає $HV1=2220$ МПа.

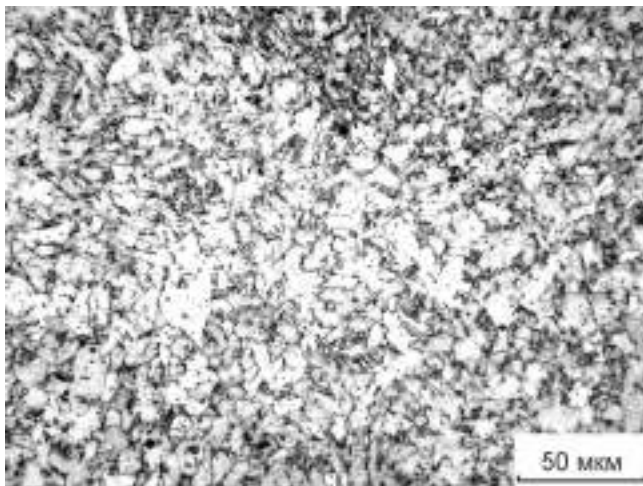


Рис.4.8 Мікроструктура шва, модифікованого ZrO_2 при $W_{6/5}=5\text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$.

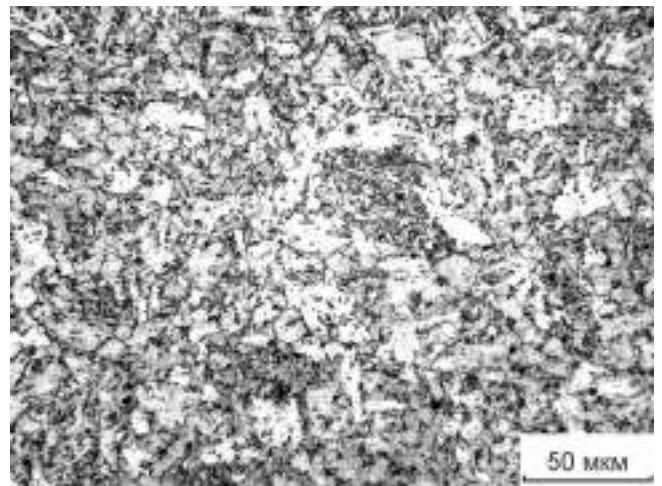


Рис.4.9 Мікроструктура шва, модифікованого ZrO_2 при $W_{6/5}=10\text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$.

У металі зразка шва отриманого при $W_{6/5}=17\text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$ (рис.4.10) спостерігається збільшення ділянок $\Gamma\Phi$ ($HV0,1$ від 2300 до 2380 МПа), окремі

ділянки бейніту ($HV_{0,1}$ від 2400 до 2640 МПа). Спостерігаються більш дрібні ділянки Фу ($HV_{0,1}$ від 1930 до 2060 МПа) і ділянки Фн ($HV_{0,1}$ від 2210 до 2320 МПа), зрідка зустрічається структурно вільний Ф. Твердість металу зразка становить $HV_1=2260$ МПа.

У зразку отриманому при $W_{6/5}=30$ °C/c (рис.4.11) спостерігається більш щільна і подрібнена структура, що складається переважно з ГФ ($HV_{0,1}$ від 2450 до 2540 МПа), невеликих ділянок Фн ($HV_{0,1}$ від 2210 до 2320 МПа), бейніту ($HV_{0,1}$ від 2620 до 2850 МПа). Рідше зустрічаються невеликі ділянки Фу ($HV_{0,1}$ від 2380 до 2450 МПа). Твердість становить $HV_1=2420$ МПа.

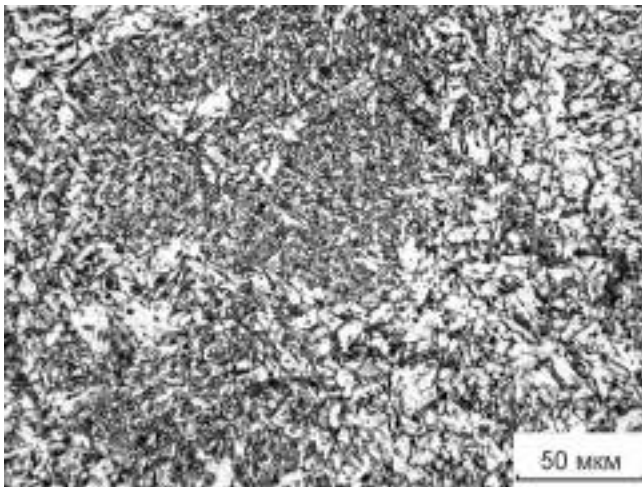


Рис.4.10 Мікроструктура металу шва, що модифіковано частинками ZrO_2 при $W_{6/5}=17$ °C/c.

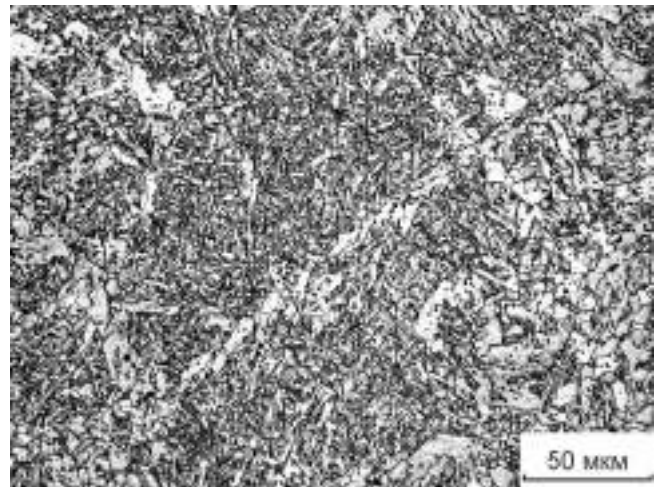


Рис.4.11 Мікроструктура металу шва, що модифіковано частинками ZrO_2 при $W_{6/5}=30$ °C/c.

Мікроструктура зразка отриманого при $W_{6/5}=45$ °C/c складається з рівномірно подрібненої структури ГФ ($HV_{0,1}$ від 2530 до 2660 МПа) і щільно упакованої структури бейніту ($HV_{0,1}$ від 2700 до 2970 МПа), які окреслені тонкими рідкісними виділеннями Фу ($HV_{0,1}$ від 2450 до 2490 МПа) і Фн ($HV_{0,1}$ від 2210 до 2360 МПа) (рис.4.12).

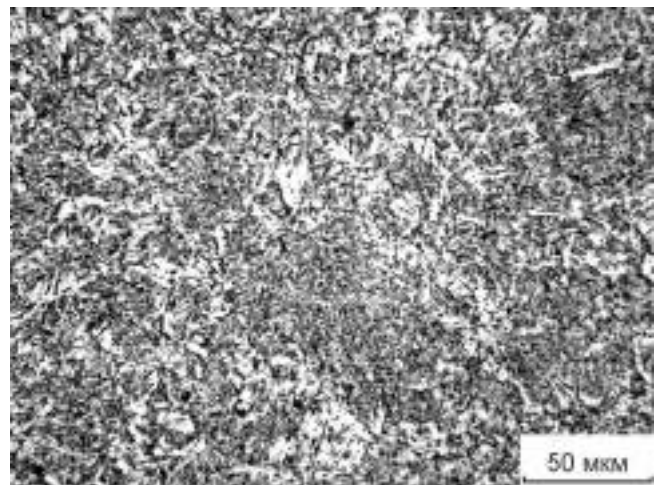


Рис.4.12 Мікроструктура металу шва, що модифіковано частинками ZrO_2 при $W_{6/5}=45$ °C/c.

Інтегральна твердість зразка становить $HV1=2570$ МПа.

З отриманих даних по характеру термокінетики структурно-фазового перетворення для металу модифікованого частинками ZrO_2 (табл.4.2.) встановлено, що параметр T_V як і для металу без модифікування показує більш плавну зміну значень в залежності від $W_{6/5}$ ніж Бп. Також можна бачити, що незначна кількість мартенситної фази не вплинула на характер зміни T_V в залежності від $W_{6/5}$.

Таблиця 4.2 Параметри термокінетики структурно-фазового перетворення для металу, що модифіковано частинками ZrO_2 .

$W_{6/5}$	A_{C1}	A_{C3}	Бп	Бз/Мп	Мз	Кількість мартенситу	T_V	V_{MAX}	S	HV1
°C/c	°C	°C	°C	°C	°C	об. %	°C	мкм/ °C	мкм	МПа
5	677	851	677	500			591	0,483	31,8	2120
10	678	860	678	492			580	0,453	31,2	2220
17	692	855	660	475			562	0,461	32,1	2260
30	704	859	653	460			551	0,388	30,7	2420
45	698	867	655	461	420	1	538	0,333	30,6	2570

4.3 Термокінетика структурно-фазового перетворення металу модифікованого TiO_2

Аналіз ТКД металу шва, що було модифіковано TiO_2 (рис.4.13) показує декілька різку зміну характерних температур перетворення при $W_{6/5}=17$ °C/c. Для швидкостей охолодження вище та нижче вказаного значення характерна плавна зміна критичних температур, що позначені

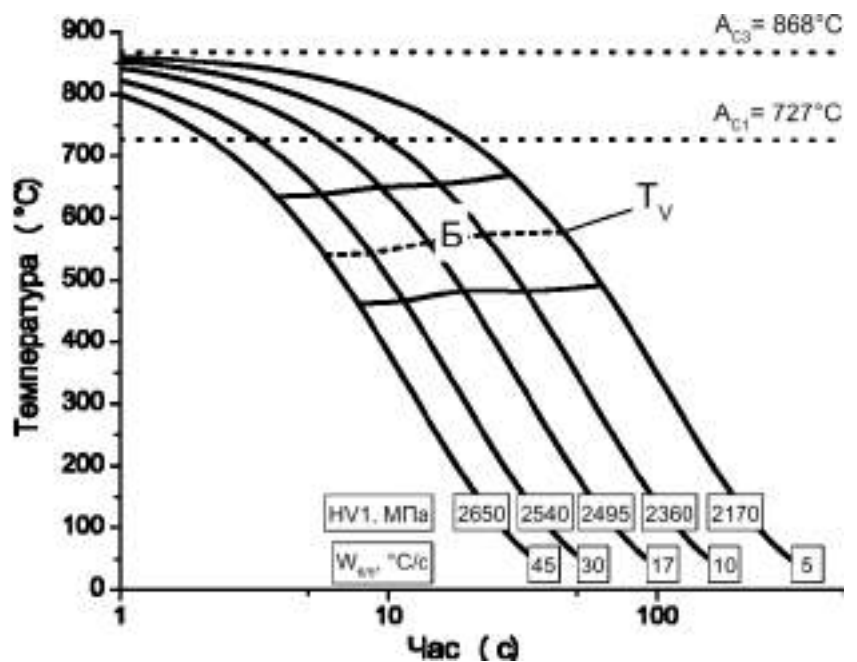


Рис.4.13 ТКД для металу шва, що модифіковано частинками TiO_2 .

чається як на температурах початку, так і на температурах закінчення перетворення, тоді як для $W_{6/5}=17$ °C/c спостерігається «сходінка» на кривих критичних температур ТКД. Це свідчить про затухання формування певної структурної складової та превалювання другої структурної складової при підвищенні $W_{6/5}$. Спостерігається зниження критичних температур перетворення в порівнянні з металом без модифікування приблизно на 20 °C для всього діапазона досліджених швидкостей охолодження.

Мікроструктура зразка отриманого при $W_{6/5}=5$ °C/c (рис.4.14) складається, в основному, з Фн (HV_{0,1} від 2290 до 2360 МПа) і Фу (HV_{0,1} від 2030 до 2270 МПа) і невеликої кількості ГФ (HV_{0,1} від 2360 до 2510 МПа). Мікротвердість зразка становить HV₁=2170 МПа.

У структурі зразка отриманого при $W_{6/5}=10$ °C/c спостерігається збільшення ділянок ГФ (рис.4.15). Мікроструктура складається з суміші Фн і Фу, що знаходяться навколо ділянок ГФ (HV_{0,1} від 2530 до 2680 МПа). Твердість зразка становить HV₁=2360 МПа.

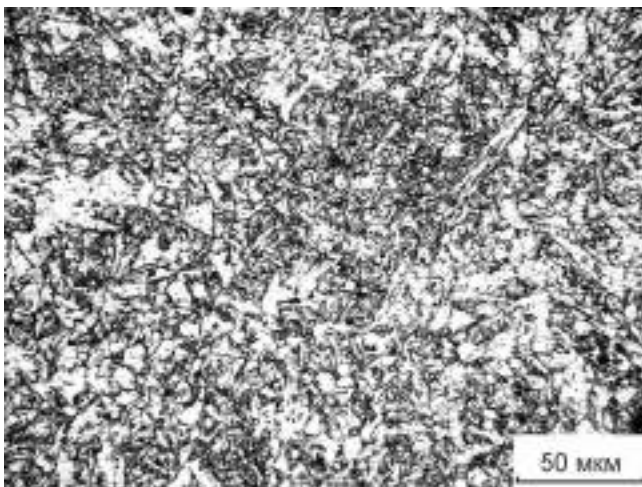


Рис.4.14 Мікроструктура металу шва, що модифіковано частинками TiO_2 при $W_{6/5}=5$ °C/c.

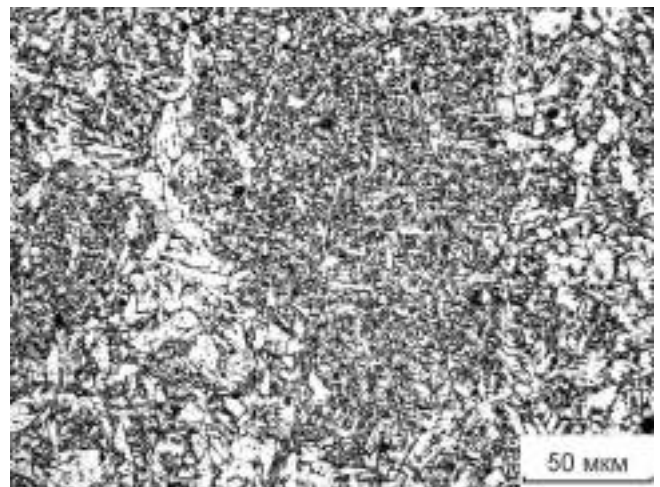


Рис.4.15 Мікроструктура металу шва, що модифіковано частинками TiO_2 при $W_{6/5}=10$ °C/c.

Мікроструктура зразка $W_{6/5}=17$ °C/c характеризується наявністю феритокарбідної суміші (ФКС) з мікротвердістю HV_{0,1} від 2480 до 2690 МПа (рис.4.16). Твердість становить HV₁=2495 МПа.

У зразку $W_{6/5}=30$ °C/c спостерігається більш щільна структура ГФ (HV0,1 від 2450 до 2710 МПа) і більш витончених Фу та Фн, які розташовані навколо ділянок ГФ (рис.4.17) з твердістю від 2450 до 2550 МПа. Інтегральна твердість металу зразка становить HV1=2540 МПа.

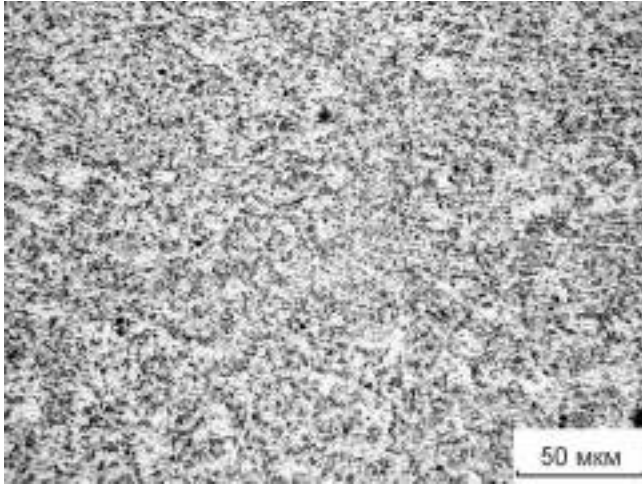


Рис.4.16 Мікроструктура металу шва, що модифіковано частинками TiO_2 при $W_{6/5}=17$ °C/c.

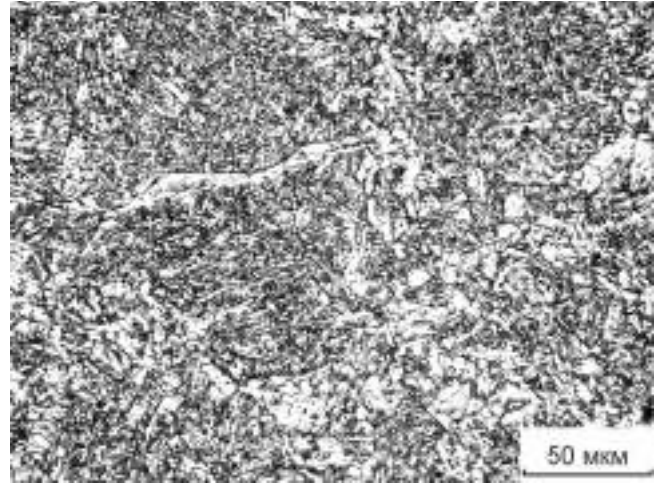


Рис.4.17 Мікроструктура металу шва, що модифіковано частинками TiO_2 при $W_{6/5}=30$ °C/c.

Мікроструктура зразка $W_{6/5}=45$ °C/c складається переважно з ділянок щільно зібраних голок ГФ з твердістю HV0,1 від 2490 до 2840 МПа, ще більш тонких і рідкісних виділень Фу та Фн (рис.4.18). Інтегральна твердість зразка становить HV1=2650 МПа.

Критичні температури та кінетичні параметри перетворення в залежності від швидкості охолодження переведено у табл.4.3.

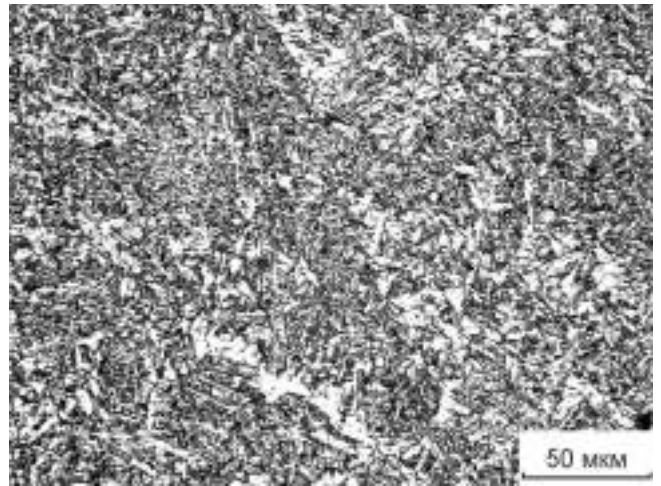


Рис.4.18 Мікроструктура металу шва при $W_{6/5}=45$ °C/c, що модифіковано частинками TiO_2 .

Таблиця 4.3 Параметри термодинаміки структурно-фазового перетворення для металу, що модифіковано частинками TiO_2 .

$W_{6/5}$	A_{C1}	A_{C3}	Бп	Бз	T_V	V_{MAX}	S	HV1
$^{\circ}C/c$	$^{\circ}C$	$^{\circ}C$	$^{\circ}C$	$^{\circ}C$	$^{\circ}C$	мкм/ $^{\circ}C$	мкм	МПа
5	733	866	670	492	577	0,444	30,1	2170
10	724	870	652	478	575	0,512	30,7	2360
17	730	873	653	487	562	0,484	32,2	2495
30	727	866	637	463	541	0,433	31,9	2540
45	720	866	636	462	541	0,440	31,8	2650

4.4 Термодинаміка структурно-фазового перетворення металу модифікованого Al_2O_3

Аналіз ТКД металу шва, що було модифіковано Al_2O_3 (рис.4.19) показує монотонний характер зміни температур перетворення. Спостерігається зниження температур фазового перетворення приблизно на $20^{\circ}C$ для всього діапазона досліджених швидкостей охолодження в порівнянні з металом без модифікування.

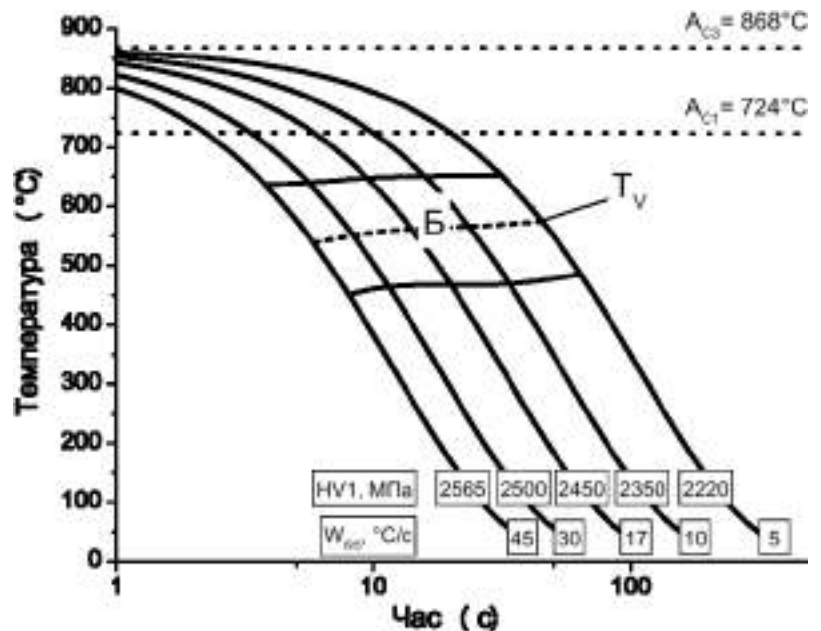


Рис.4.19 ТКД для металу шва, що модифіковано частинками Al_2O_3 .

Мікроструктура зразка, що отримано при $W_{6/5}=5^{\circ}C/c$ складається в основному з суміші Фн та Фу (рис.4.20) і рідкісними виділеннями ГФ. Мікротвердість становить $HV1=2220$ МПа.

Мікроструктура зразка, що отримано при $W_{6/5}=10^{\circ}C/c$ складається з суміші Фн і Фу і сформованих ділянок ГФ (рис.4.21). Твердість становить $HV1=2350$ МПа.

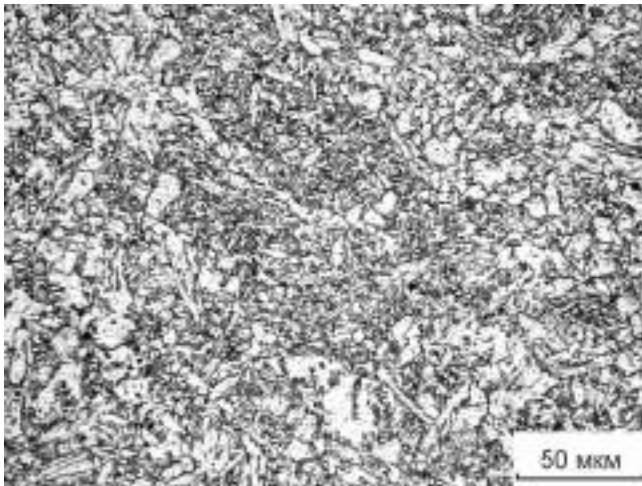


Рис.4.20 Мікроструктура металу шва,
що модифіковано частинками Al_2O_3
при $W_{6/5}=5$ °C/c.

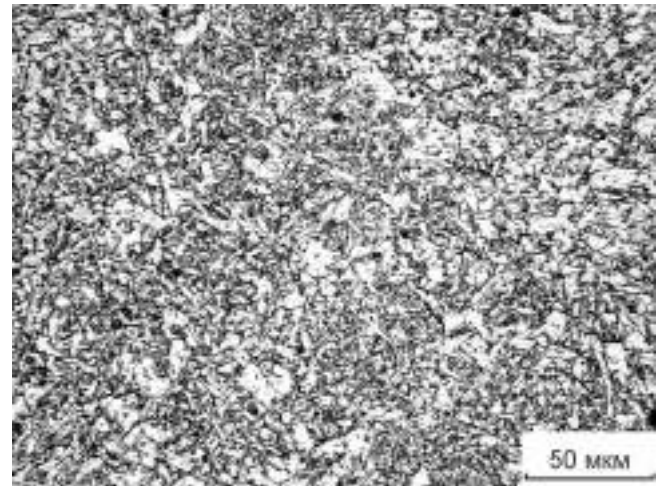


Рис.4.21 Мікроструктура металу шва,
що модифіковано частинками Al_2O_3
при $W_{6/5}=10$ °C/c.

У зразку $W_{6/5}=17$ °C/c спостерігається подрібнення мікроструктури (рис.4.22). Спостерігається більш округлі і дрібні виділення Φ_u та Φ_n (HV_{0,1} від 2380 до 2540 МПа), ділянки ГФ з більш тонкими голками (HV_{0,1} від 2480 до 2620 МПа). Твердість зразка становить HV₁=2450 МПа.

У зразку $W_{6/5}=30$ °C/c спостерігається більш щільна структура, що складається переважно з ділянок ГФ, Φ_u та Φ_n . Твердість становить HV₁=2500 МПа (рис.4.23).

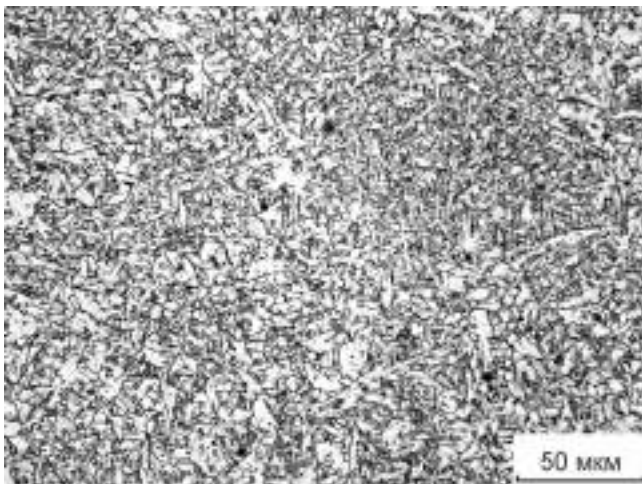


Рис.4.22 Мікроструктура металу шва,
що модифіковано частинками Al_2O_3
при $W_{6/5}=17$ °C/c.

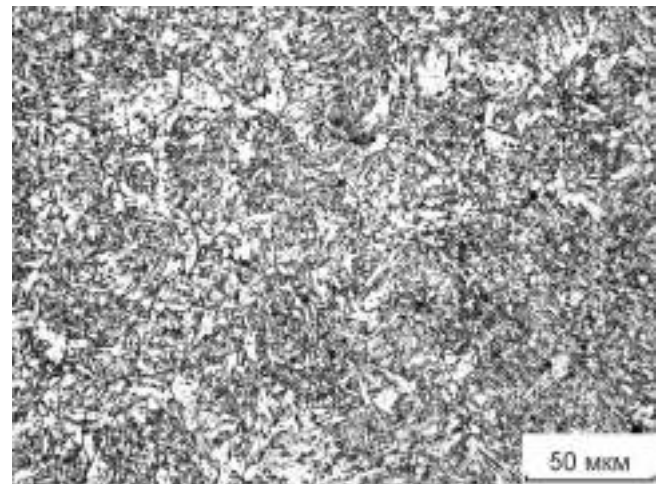


Рис.4.23 Мікроструктура металу шва,
що модифіковано частинками Al_2O_3
при $W_{6/5}=30$ °C/c.

У зразку $W_{6/5}=45$ °C/c спостерігається дрібно дисперсна структура, що складається з ділянок щільно зібраних голок ГФ (HV0,1 від 2440 до 2680 МПа), тонких рідкісних Фу та Фн (рис.4.24). Інтегральна твердість становить HV1=2565 МПа.

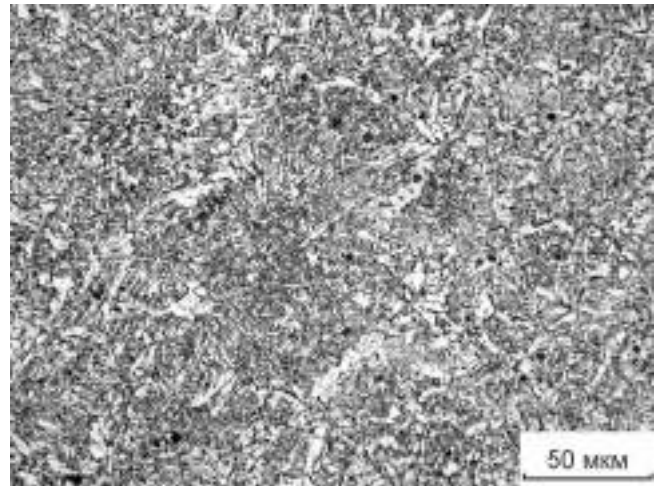


Рис.4.24 Мікроструктура металу шва, що модифіковано частинками Al_2O_3 при $W_{6/5}=45$ °C/c.

Критичні температури та кінетичні параметри перетворення в залежності від швидкості охолодження для зразків металу, що модифіковано частинками Al_2O_3 переведено у табл.4.4.

Таблиця 4.4 Параметри термокінетики структурно-фазового перетворення для металу, що модифіковано частинками Al_2O_3 .

$W_{6/5}$	A_{C1}	A_{C3}	Бп	Бз	T_V	V_{MAX}	S	HV1
°C/c	°C	°C	°C	°C	°C	мкм/ °C	мкм	МПа
5	727	868	653	485	575	0,456	30,0	2220
10	715	861	651	466	564	0,479	33,0	2350
17	719	861	649	467	564	0,465	32,0	2450
30	728	873	639	467	551	0,469	32,8	2500
45	733	878	637	451	539	0,494	33,4	2565

4.5 Термокінетика структурно-фазового перетворення металу модифікованого MgO

Аналіз даних ТКД для металу, що модифіковано частинками MgO (рис.4.25) показав незначне підвищення (на 26 °C для $W_{6/5}=5$ °C/c, на 1 °C для $W_{6/5}=45$ °C/c) температур перетворення в порівнянні з металом без модифікування. Це єдиний модифікатор, що призводив до підвищення температур перетворення для всього діапазону швидкостей охолодження з всіх модифікаторів, що було досліджено.

Мікроструктура

зразка, що модифіковано частинками MgO, отриманого після дилатометричних випробувань при $W_{6/5}=5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$ (рис.4.26) складається з суміші Ф глобулярного, Фу та Фн і невеликої кількості ГФ. Інтегральна твердість зразка становить HV1=2050 МПа.

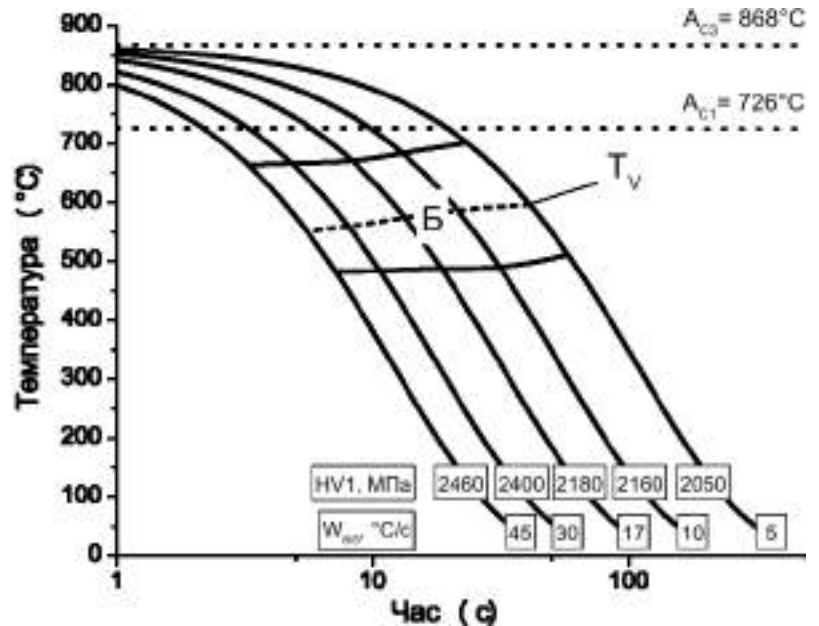


Рис.4.25 ТКД для металу шва, що модифіковано частинками MgO.

Мікроструктура зразка $W_{6/5}=10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$ складається з суміші Ф різного типу. Переважно спостерігається Фу та Фн, зустрічаються також ділянки глобулярного Ф і невеликої кількості ГФ (рис.4.27). Твердість зразка становить HV1= 2160 МПа.

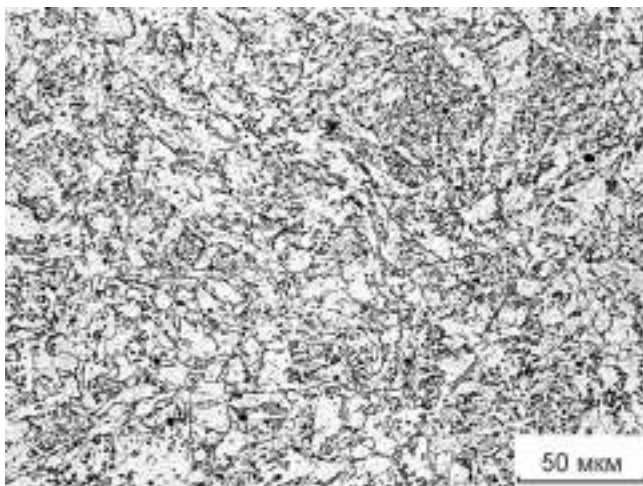


Рис.4.26 Мікроструктура металу шва, що модифіковано частинками MgO при $W_{6/5}=5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$.

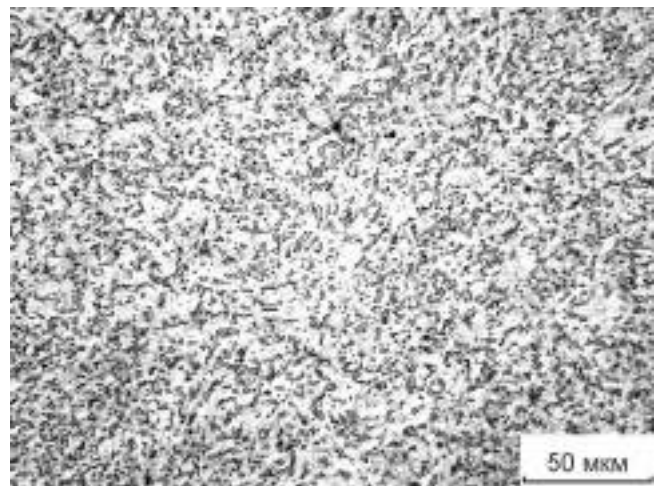


Рис.4.27 Мікроструктура металу шва, що модифіковано частинками MgO при $W_{6/5}=10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$.

У мікроструктурі зразка $W_{6/5}=17\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$ (рис.4.28) спостерігається добре сформовані ділянки ГФ (HV0,1 від 2300 до 2380 МПа). Спостерігаються більш дрібні ділянки Фу (HV0,1 від 1990 до 2060 МПа) і Фн (HV0,1 від 2210 до

2320 МПа), зрідка зустрічається глобулярний Φ . Твердість становить $HV1=2180$ МПа.

У зразку $W_{6/5}=30$ °C/c (рис.4.29) спостерігається більш щільна структура ГФ ($HV_{0,1}$ від 2450 до 2540 МПа), невеликих ділянок Фн ($HV_{0,1}$ від 2210 до 2320 МПа) і Фу ($HV_{0,1}$ від 2380 до 2450 МПа). Твердість становить $HV1=2400$ МПа.

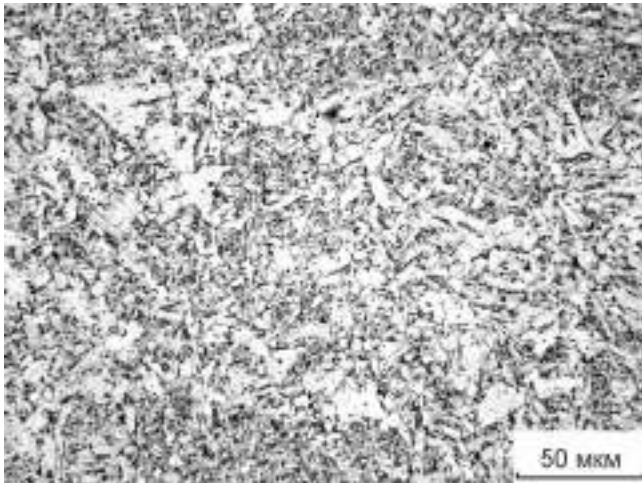


Рис.4.28 Мікроструктура металу шва, що модифіковано частинками MgO при $W_{6/5}=17$ °C/c.

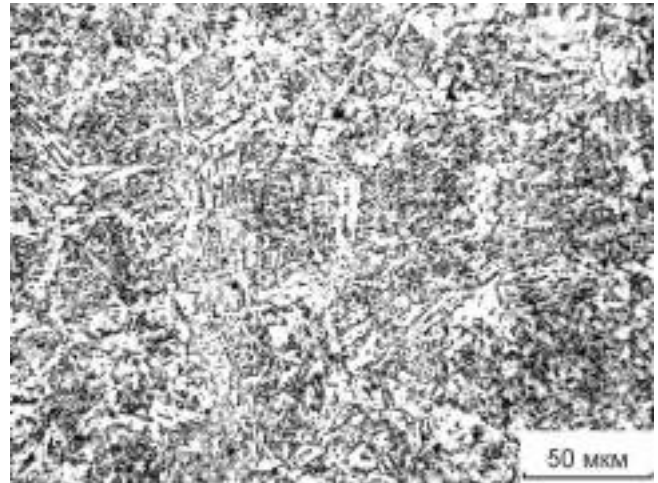


Рис.4.29 Мікроструктура металу шва, що модифіковано частинками MgO при $W_{6/5}=30$ °C/c.

Мікроструктура зразка $W_{6/5}=45$ °C/c (рис.4.30) складається з подрібненої структури ГФ ($HV_{0,1}$ від 2530 до 2690 МПа), які окреслені тонкими виділеннями Фу ($HV_{0,1}$ від 2450 до 2490 МПа) і Фн ($HV_{0,1}$ від 2210 до 2360 МПа). Інтегральна твердість зразка становить $HV1=2460$ МПа.

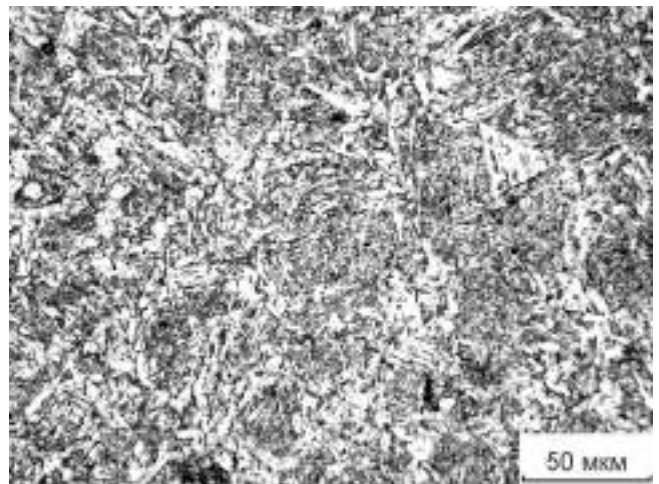


Рис.4.30 Мікроструктура металу шва при $W_{6/5}=45$ °C/c, що модифіковано частинками MgO.

Критичні температури та кінетичні параметри перетворення переведено у табл.4.5.

Таблиця 4.5 Параметри термодинаміки структурно-фазового перетворення для металу, що модифіковано частинками MgO.

$W_{6/5}$	A_{C1}	A_{C3}	Бп	Бз	T_V	V_{MAX}	S	HV1
$^{\circ}C/c$	$^{\circ}C$	$^{\circ}C$	$^{\circ}C$	$^{\circ}C$	$^{\circ}C$	мкм/ $^{\circ}C$	мкм	МПа
5	733	874	702	511	597	0,340	30,2	2050
10	724	869	684	486	587	0,427	33,1	2160
17	718	865	668	489	575	0,436	33,5	2180
30	726	863	666	483	558	0,410	32,0	2400
45	732	868	663	483	551	0,327	31,3	2460

4.6 Термодинаміка структурно-фазового перетворення металу модифікованого TiC

ТКД для металу зварного шву модифікованого TiC приведено на рис.4.31.

Аналіз ТКД дозволив встановити, що для металу зварних швів модифікованих частинками TiC мартенситне перетворення відбувається при швидкостях охолодження вище $W_{6/5}=30\text{ }^{\circ}C/c$, що позначається на критичних температурах перетворення і твердості металу. Взагалі модифікування частинками

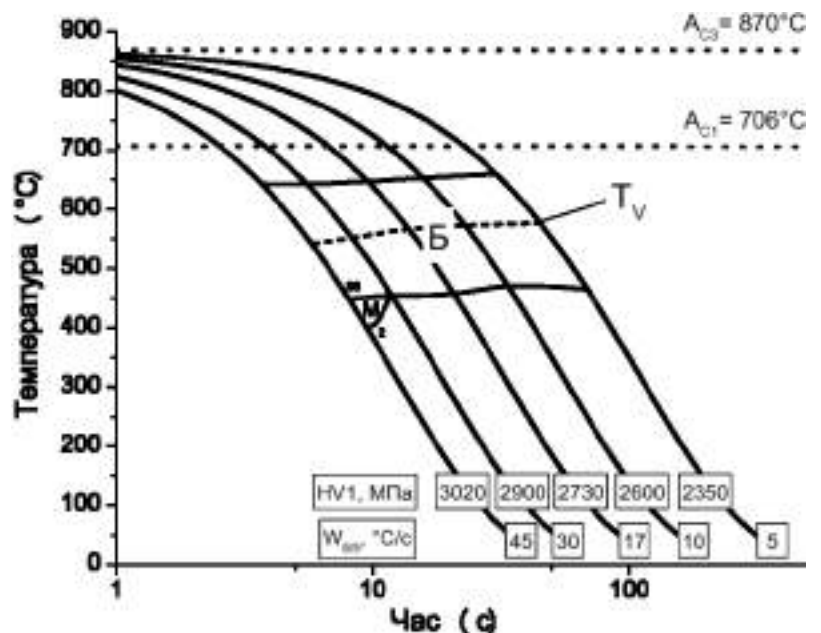


Рис.4.31 ТКД для металу шва, що модифіковано частинками TiC.

TiC призводить до зниження температур перетворення приблизно на $25\text{ }^{\circ}C$ у порівнянні з металом без модифікування.

Мікроструктура зразка зі швидкістю охолодження $5\text{ }^{\circ}C/c$ (рис.4.32) складається з суміші Фу (HV0,1 від 2540 до 2660 МПа) і Фн (HV0,1 від 2600 до 2760 МПа). Спостерігаються сліди структурно вільного Ф (HV0,1 від 2290 до 2470 МПа). Мікротвердість металу шва зразка становить HV1=2350 МПа.

Мікроструктура зразка $W_{6/5}=10\text{ }^{\circ}C/c$ (рис.4.33) схожа з структурою попереднього зразка $W_{6/5}=5\text{ }^{\circ}C/c$, складається переважно з більш щільного Фн,

невеликими ділянками $\Phi\upsilon$ і невеликими виділеннями структурно вільного Φ . Твердість становить $HV1=2600$ МПа.

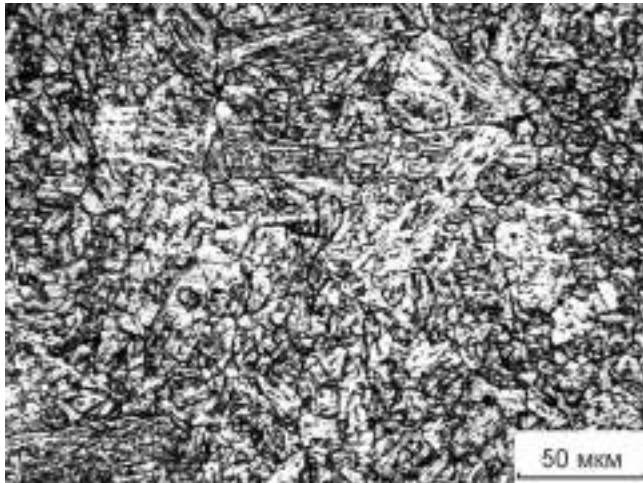


Рис.4.32 Мікроструктура металу шва, що модифіковано частинками TiC при $W_{6/5}=5$ °C/c.

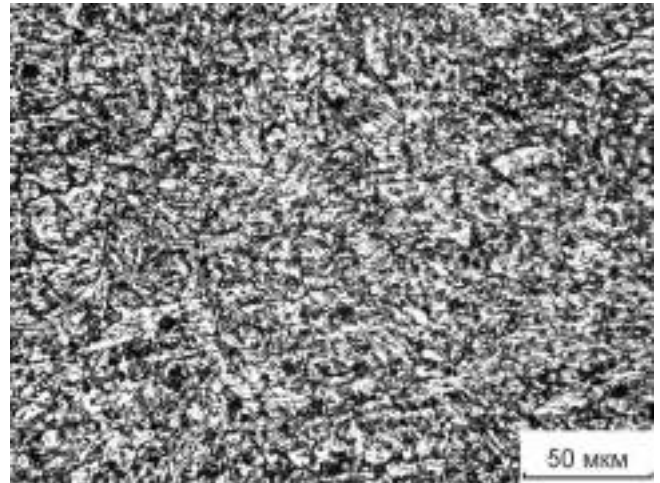


Рис.4.33 Мікроструктура металу шва, що модифіковано частинками TiC при $W_{6/5}=10$ °C/c.

Для металу зразка $W_{6/5}=17$ °C/c (рис. 4.34) характерним є наявність тих же типів феритних структур з елементами БВ та БН ($HV_{0,1}$ від 2970 до 3040 МПа). Інтегральна твердість $HV1=2730$ МПа.

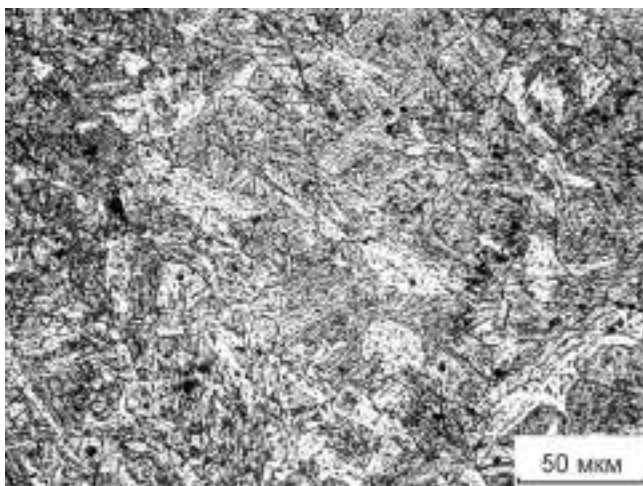


Рис.4.34 Мікроструктура металу шва, що модифіковано частинками TiC при $W_{6/5}=17$ °C/c.

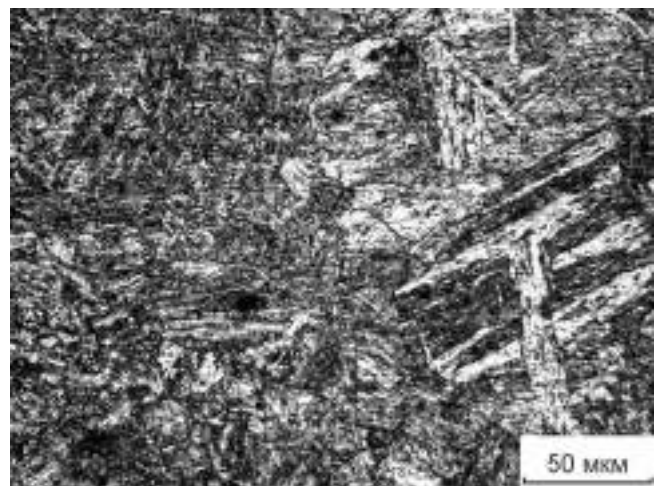


Рис.4.35 Мікроструктура металу шва, що модифіковано частинками TiC при $W_{6/5}=30$ °C/c.

У зразку $W_{6/5}=30$ °C/c (рис.4.35) переважно спостерігається більш щільна структура бейніту ($HV_{0,1}$ від 3020 до 3990 МПа) і ділянки $\Phi\upsilon$ ($HV_{0,1}$ від 2790

до 2850 МПа) і Фн (HV_{0,1} від 2680 до 2710 МПа). Інтегральна мікротвердість HV₁=2900 МПа.

Мікроструктура зразка W_{6/5}=45 °C/c (рис.4.36) складається з суміші БВ (HV_{0,1} від 2970 до 2990 МПа) і БН (HV_{0,1} від 3090 до 3170 МПа), ділянок Фу (HV_{0,1} від 2760 до 2850 МПа) і Фн (HV_{0,1} від 2660 до 2740 МПа). Інтегральна мікротвердість становить HV₁=3020 МПа.

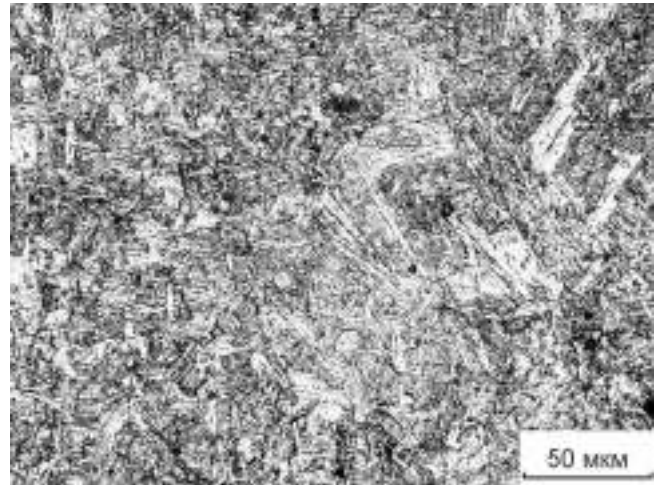


Рис.4.36 Мікроструктура металу шва при W_{6/5}=45 °C/c, що модифіковано частинками TiC.

Критичні температури та кінетичні параметри перетворення в залежності від швидкості охолодження для зразків металу, що модифіковано частинками TiC переведено у табл.4.6.

Таблиця 4.6 Параметри термкінетики структурно-фазового перетворення для металу, що модифіковано частинками TiC.

W _{6/5}	A _{C1}	A _{C3}	Бп	Бз/Мп	Мз	Кількість мартенситу	T _v	V _{MAX}	S	HV ₁
°C/c	°C	°C	°C	°C	°C	об. %	°C	мкм/ °C	мкм	МПа
5	709	868	660	465			577	0,585	32,6	2350
10	710	860	653	476			573	0,542	30,7	2600
17	700	862	647	453			569	0,510	32,5	2730
30	708	890	642	456			551	0,419	29,7	2900
45	705	869	643	448	402	2	542	0,390	30,9	3020

4.7 Термкінетика структурно-фазового перетворення металу модифікованого SiC

За допомогою дилатометричних досліджень та побудованої ТКД для металу зварного з'єднання, що було модифіковано SiC (рис. 4.37), встановлено, що при швидкості охолодження вище 17 °C/c формується мартенсит і його

частка зростає відносно бейнітної складової з підвищенням швидкості охолодження.

Формування мартенситної складової супроводжується зниженням температури початку бейнітного перетворення. Спостерігається зниження температур початку перетворення в порівнянні з металом без модифікування.

Мікроструктура зразка отриманого при $W_{6/5}=5 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{c}$ складається з суміші ЗГФ ($\text{HV}_{0,1} \approx 2280 \text{ МПа}$) та ВЗФ ($\text{HV}_{0,1} \approx 2540 \text{ МПа}$). Мікротвердість становить $\text{HV}_1=2320 \text{ МПа}$ (рис.4.38).

Мікроструктура зразка $W_{6/5}=10 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{c}$ складається з суміші ЗГФ ($\text{HV}_{0,1} \approx 2370 \text{ МПа}$) і ВЗФ ($\text{HV}_{0,1} \approx 2400 \text{ МПа}$). Твердість становить $\text{HV}_1=2530 \text{ МПа}$ (рис.4.39).

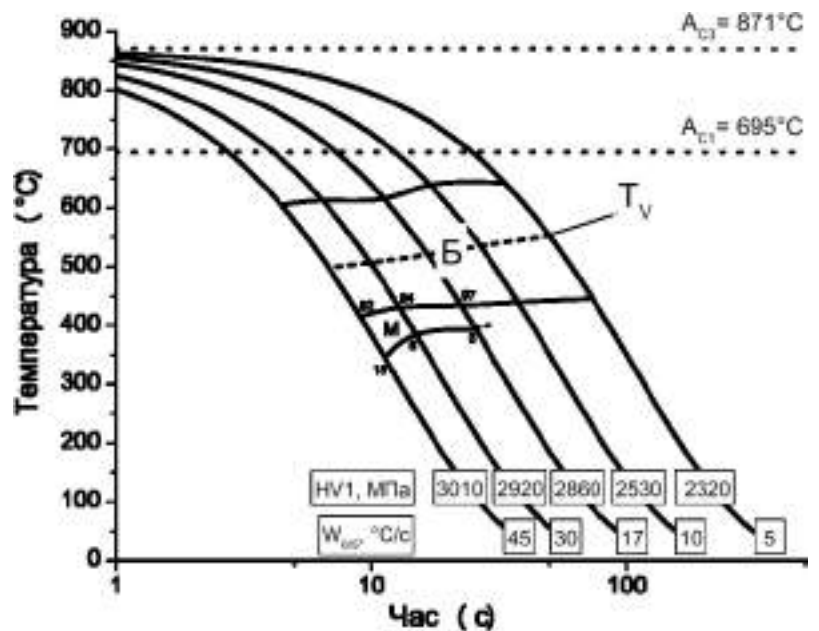


Рис.4.37 ТКД для металу шва, що модифіковано частинками SiC.

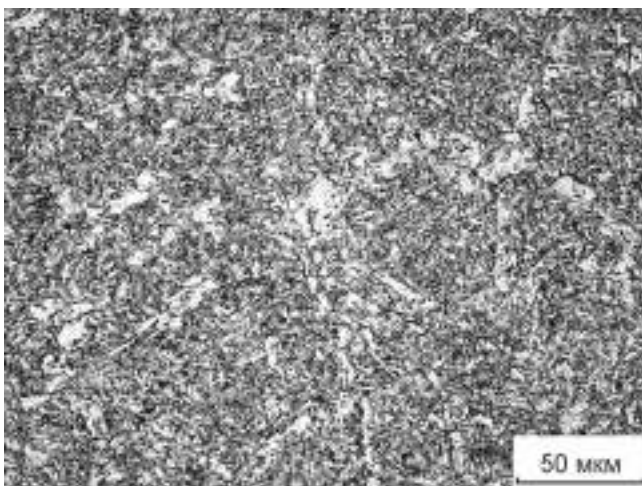


Рис.4.38 Мікроструктура металу шва, що модифіковано частинками SiC при $W_{6/5}=5 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{c}$.

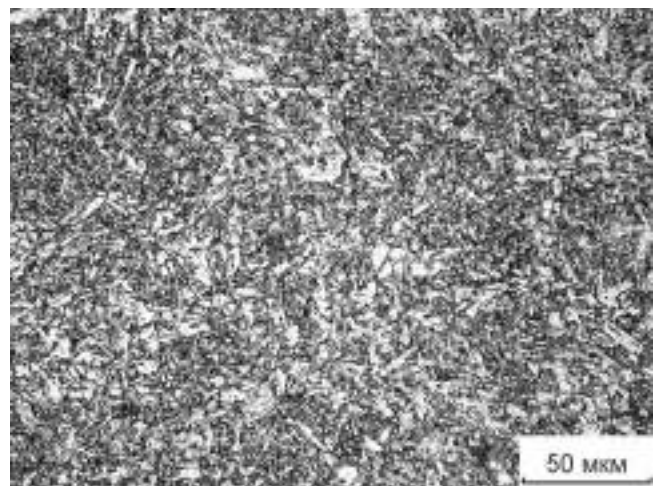


Рис.4.39 Мікроструктура металу шва, що модифіковано частинками SiC при $W_{6/5}=10 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{c}$.

Для зразка $W_{6/5}=17$ °C/c структура складається з суміші ЗГФ і ВЗФ (HV_{0,1} від 2060 до 2370 МПа), БВ та БН (HV_{0,1} від 2750 до 2990 МПа), мартенситних голок (HV_{0,1} від 3280 МПа) (рис.4.40). Твердість становить HV₁=2860 МПа.

У зразку $W_{6/5}=30$ °C/c спостерігається більш щільна структура, що складається з бейніту (HV_{0,1} від 2740 до 3010 МПа) і мартенситу (HV_{0,1} від 2970 до 3210 МПа), невеликої кількості ГФ (HV_{0,1} \approx 2360 МПа) (рис.4.41). Твердість становить HV₁=2920 МПа.

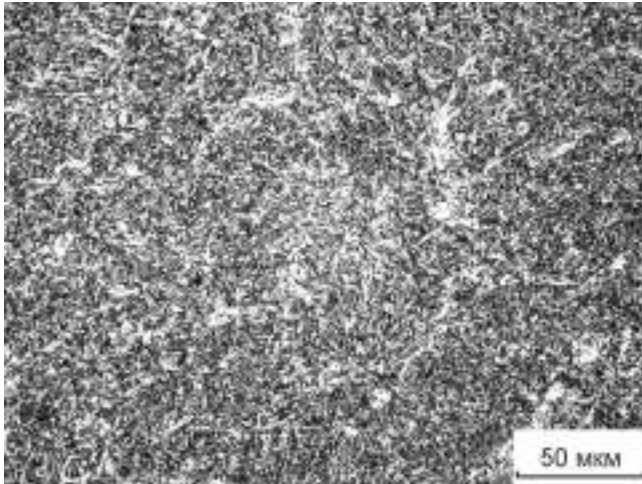


Рис.4.40 Мікроструктура металу шва, що модифіковано частинками SiC при $W_{6/5}=17$ °C/c.

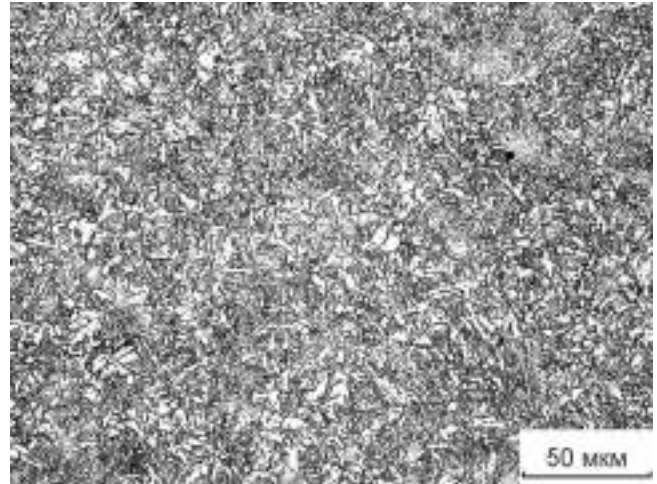


Рис.4.41 Мікроструктура металу шва, що модифіковано частинками SiC при $W_{6/5}=30$ °C/c.

Мікроструктура зразка $W_{6/5}=45$ °C/c складається з суміші пластин нижнього і верхнього бейніту (HV_{0,1} від 2790 до 3120 МПа), невеликих ділянок мартенситу (HV_{0,1} від 2970 до 3280 МПа) і фериту (HV_{0,1} від 2360 МПа) по межах зерен (рис.4.42). Твердість металу зразка становить HV₁=3010 МПа.

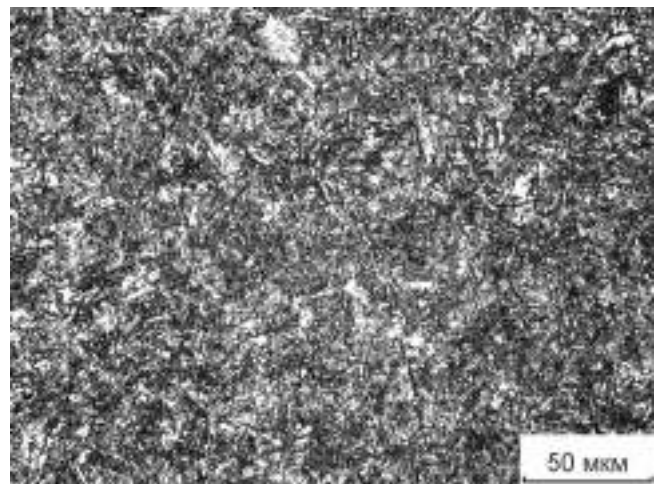


Рис.4.42 Мікроструктура металу шва при $W_{6/5}=45$ °C/c, що модифіковано частинками SiC.

Таблиця 4.7 Параметри термодинаміки структурно-фазового перетворення для металу, що модифіковано частинками SiC.

$W_{6/5}$	A_{C1}	A_{C3}	Бп	Бз/Мп	Мз	Кількість мартенситу	T_V	V_{MAX}	S	HV1
$^{\circ}C/c$	$^{\circ}C$	$^{\circ}C$	$^{\circ}C$	$^{\circ}C$	$^{\circ}C$	об. %	$^{\circ}C$	мкм/ $^{\circ}C$	мкм	МПа
5	701	863	643	445			553	0,447	32,3	2320
10	697	868	647	440			536	0,383	32,2	2530
17	700	859	608	433	393	3	520	0,362	31,8	2860
30	702	870	616	434	394	6	507	0,309	32,4	2920
45	673	894	605	415	345	18	498	0,298	33,4	3010

4.8 Термодинаміка структурно-фазового перетворення металу модифікованого NbC

ТКД для металу зварного шву модифікованого NbC приведено на рис.4.43.

На основі даних ТКД металу зварного шву, що модифіковано частинками NbC встановлено, що при швидкості охолодження вище $10^{\circ}C/c$ формується мартенсит і його частка зростає відносно бейнітної складової з підвищенням швидкості охолодження. Формування мартенситної складової супроводжується зниженням Бп, особливо, коли кількість мартенситу стає значимою ($W_{6/5}=45^{\circ}C/c$).

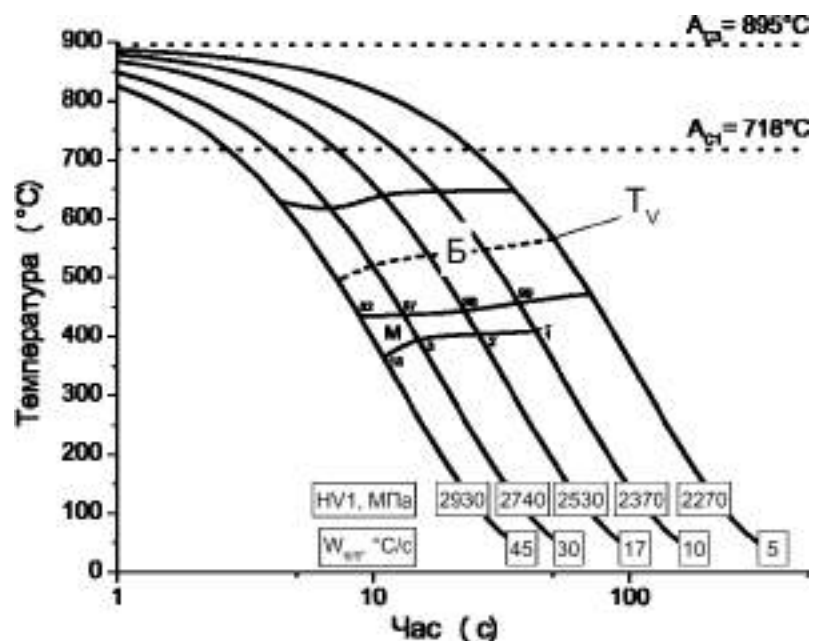


Рис.4.43 ТКД для металу шва, що модифіковано частинками NbC.

Спостерігається зниження температур початку перетворення в порівнянні з металом без модифікування майже на $35^{\circ}C$.

Мікроструктура зразка отриманого при $W_{6/5}=5^{\circ}C/c$ складається з бейніту (рис.4.44) з інтегральною твердістю HV1=2270 МПа.

Структура зразка $W_{6/5}=10$ °C/c складається з суміші бейніту і голчастого мартенситу (рис.4.45). Твердість становить $HV1=2370$ МПа.

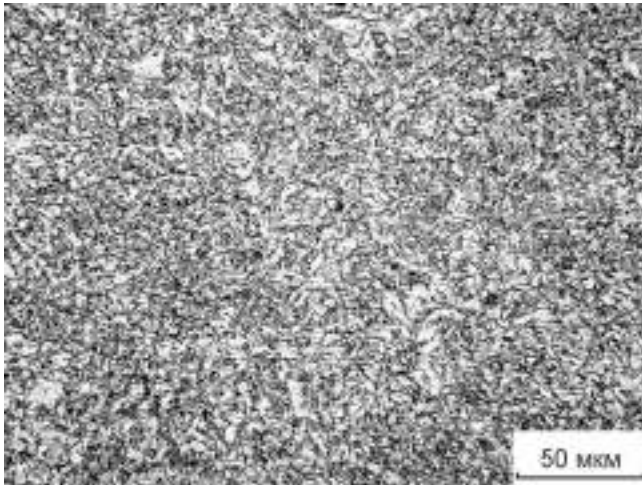


Рис.4.44 Мікроструктура металу шва, що модифіковано частинками NbC при $W_{6/5}=5$ °C/c.

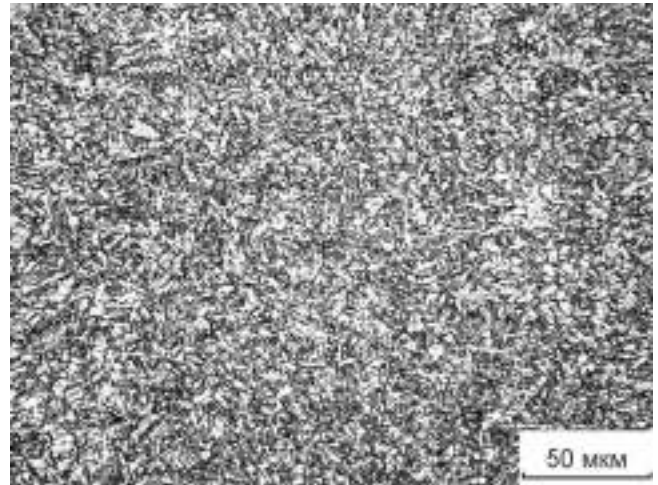


Рис.4.45 Мікроструктура металу шва, що модифіковано частинками NbC при $W_{6/5}=10$ °C/c.

У мікроструктурі зразка $W_{6/5}=17$ °C/c спостерігається більш дисперсна структура, що складається з бейніту ($HV_{0,1}$ від 2480 до 2690 МПа), мілкоголчастого мартенситу ($HV_{0,1}$ від 2380 до 2540 МПа) і окремих виділень Ф. Твердість становить $HV1=2530$ МПа (рис.4.46).

У зразку $W_{6/5}=30$ °C/c спостерігається більш щільна структура, що складається з бейніто-мартенситної структури і невеликої кількості ЗГФ (рис.4.47). Твердість становить $HV1=2740$ МПа .

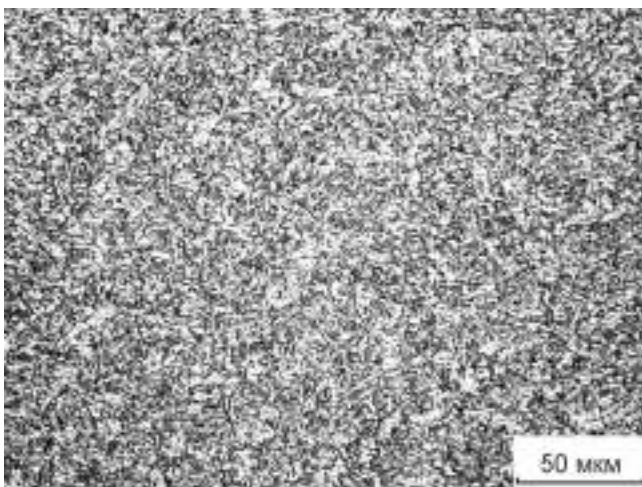


Рис.4.46 Мікроструктура металу шва, що модифіковано частинками NbC при $W_{6/5}=17$ °C/c.

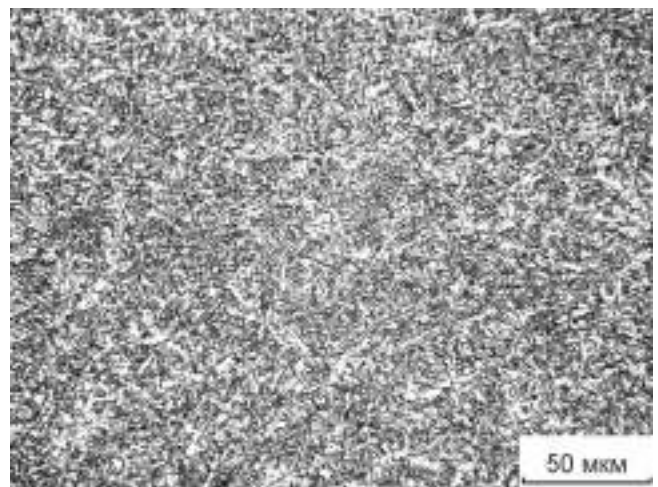


Рис.4.47 Мікроструктура металу шва, що модифіковано частинками NbC при $W_{6/5}=30$ °C/c.

Мікроструктура зразка $W_{6/5}=45$ °C/c складається з більш однорідної бейніто-мартенситної суміші, ніж зразок $W_{6/5}=30$ °C/c (HV_{0,1} від 2510 до 2960 МПа), і тонких рідкісних виділень Φ (рис.4.48). Інтегральна твердість становить HV₁=2930 МПа.

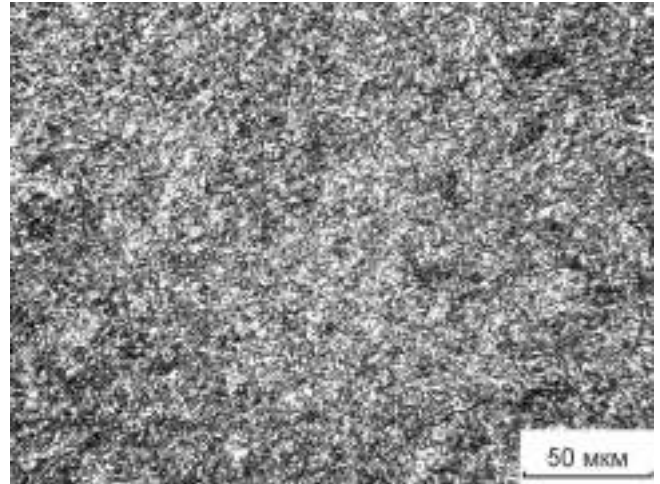


Рис.4.48 Мікроструктура металу шва при $W_{6/5}=45$ °C/c, що модифіковано частинками NbC.

Критичні температури та кінетичні параметри перетворення в залежності від швидкості охолодження для зразків металу, що модифіковано частинками NbC переведено у табл.4.8.

Таблиця 4.8 Параметри термокінетики структурно-фазового перетворення для металу, що модифіковано частинками NbC.

$W_{6/5}$	A_{c1}	A_{c3}	Бп	Бз/Мп	Мз	Кількість мартенситу	T_v	V_{MAX}	S	HV ₁
°C/c	°C	°C	°C	°C	°C	об. %	°C	мкм/ °C	мкм	МПа
5	726	895	648	472			566	0,452	32,5	2270
10	696	880	647	458	408	1	546	0,321	30,2	2370
17	724	901	644	442	400	2	539	0,418	30,9	2530
30	728	900	610	437	400	3	525	0,385	30,6	2740
45	716	901	629	435	365	18	495	0,280	34,1	2930

4.9 Термокінетика структурно-фазового перетворення металу модифікованого TiN

Аналіз термокінетичної діаграми розпаду переохолодженого аустеніту для металу шва, що модифіковано частинками TiN (рис.4.49) показав з підвищенням $W_{6/5}$ появлення мартенситної фази. З підвищенням $W_{6/5}$ зростає кількість низькотемпературної складової, а також збільшується температурний діапазон мартенситного перетворення. Спостерігається суттєве (до 100 °C) зниження температур перетворення в порівнянні з металом без модифікування.

Мікроструктура зразків металу швів серії, що модифіковано частинками TiN охолодженого зі швидкістю $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$ складається переважно з бейнітних структур, а для зразків зі швидкостями охолодження $10\text{--}45\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$ з бейніто-мартенситних структур.

Мікроструктура зразка з $W_{6/5}=5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$ (рис.4.50) складається з суміші БВ (HV_{0,1} від 2540 до 2640 МПа) та БН (HV_{0,1} від 1870 до 2470 МПа). Інтегральна мікротвердість металу шва зразка $W_{6/5}=5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$ становить HV1=2570 МПа.

Мікроструктура зразка $W_{6/5}=10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$ (рис.4.51) складається з суміші бейніту (HV_{0,1} від 2160 до 2560 МПа) і деяких виділень М (HV_{0,1} від 2610 до 2830 МПа). Інтегральна твердість становить HV1=2730 МПа.

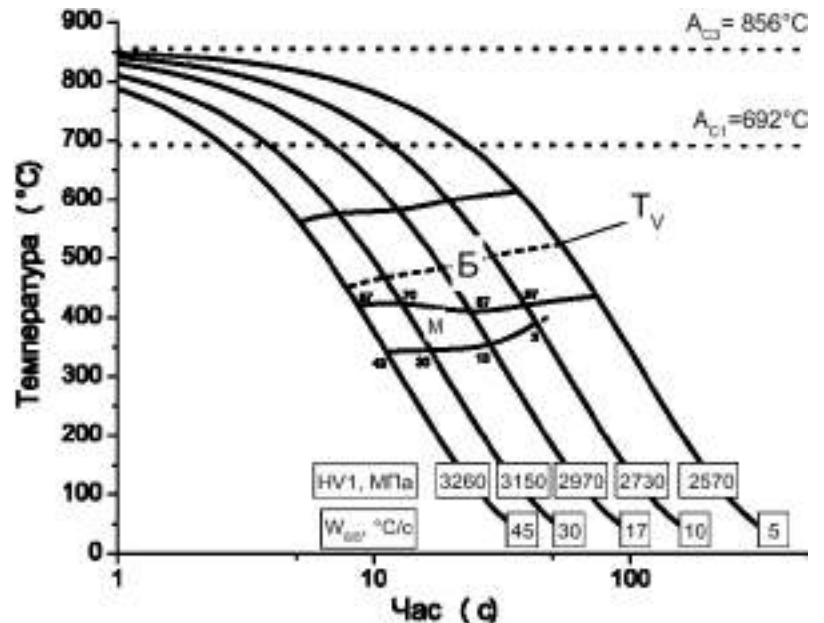


Рис.4.49 ТКД металу шва, що модифіковано частинками TiN.

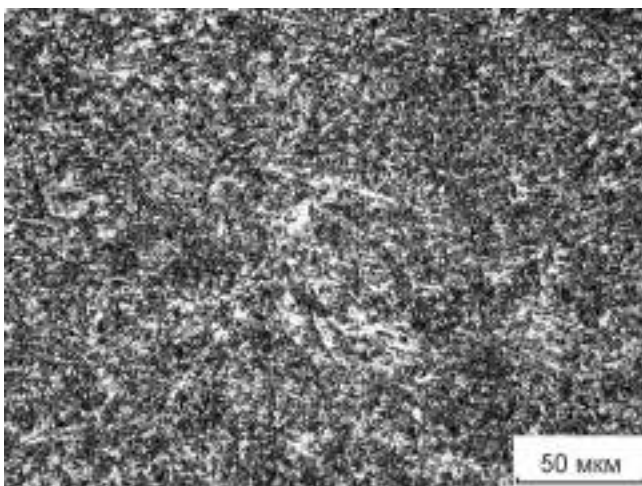


Рис.4.50 Мікроструктура металу шва, що модифіковано частинками TiN при $W_{6/5}=5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$.

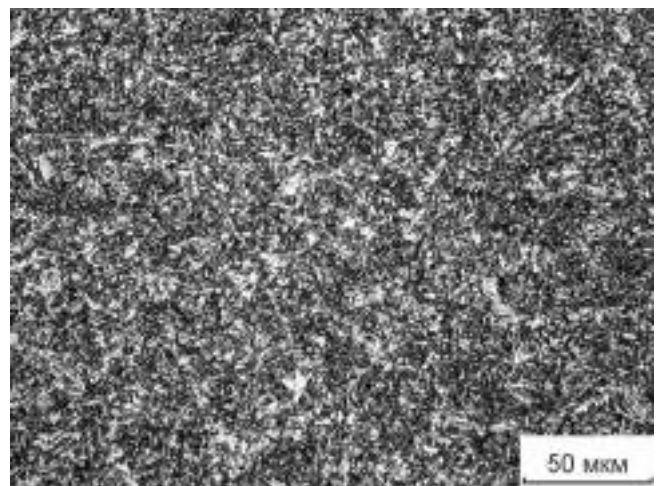


Рис.4.51 Мікроструктура металу шва, що модифіковано частинками TiN при $W_{6/5}=10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$.

Для зразка з $W_{6/5}=17^{\circ}\text{C}/\text{с}$ структура складається з суміші БВ та БН ($\text{HV}_{0,1}$ від 2540 до 2690 МПа) і М (спостерігаються голки під 60°) з твердістю $\text{HV}_{0,1}=2970$ МПа і рідкісними («гребінчастими») виділеннями ЗГФ (рис.4.52). Інтегральна твердість становить $\text{HV}_1=2970$ МПа.

У зразку металу шва, що отримано при $W_{6/5}=30^{\circ}\text{C}/\text{с}$ спостерігається більш щільна структура бейніту ($\text{HV}_{0,1}$ від 2780 до 3010 МПа) і М ($\text{HV}_{0,1}$ від 2970 до 3210 МПа), з невеликою кількістю Φ по межах пакетів бейніту і мартенситу (рис.4.53). Твердість металу зразка становить $\text{HV}_1=3150$ МПа.

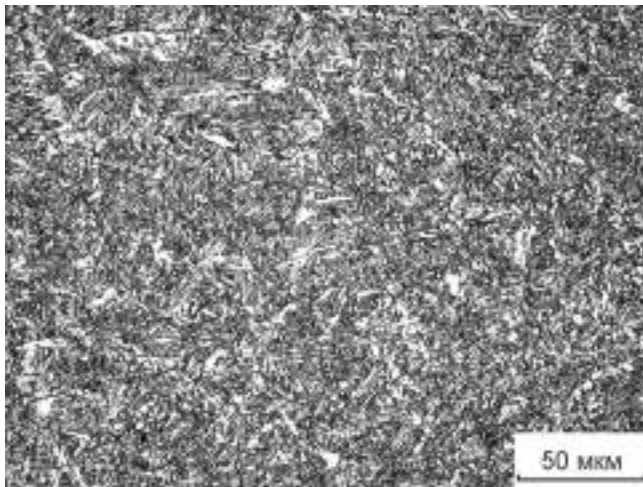


Рис.4.52 Мікроструктура металу шва, що модифіковано частинками TiN при $W_{6/5}=17^{\circ}\text{C}/\text{с}$.

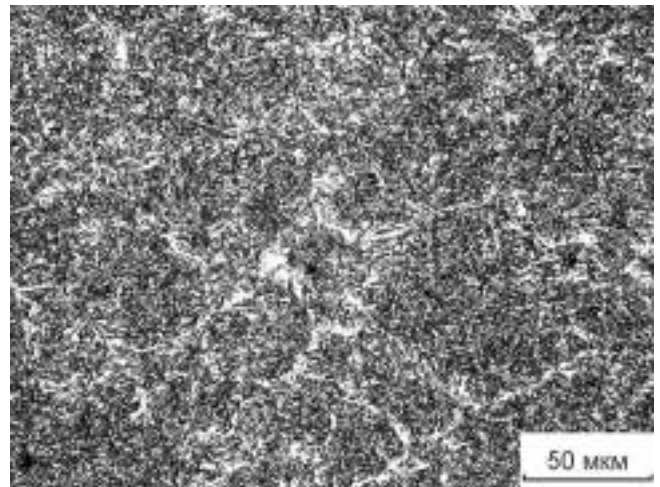


Рис.4.53 Мікроструктура металу шва, що модифіковано частинками TiN при $W_{6/5}=30^{\circ}\text{C}/\text{с}$.

Мікроструктура зразка з при $W_{6/5}=45^{\circ}\text{C}/\text{с}$ складається з суміші М ($\text{HV}_{0,1}$ від 3300 до 3380 МПа) і БН ($\text{HV}_{0,1}$ від 3090 до 3120 МПа), (рис.4.54). Твердість становить $\text{HV}_1=3260$ МПа.

Критичні температури та кінетичні параметри перетворення для зразків металу, що модифіковано частинками TiN переведено у табл.4.9.

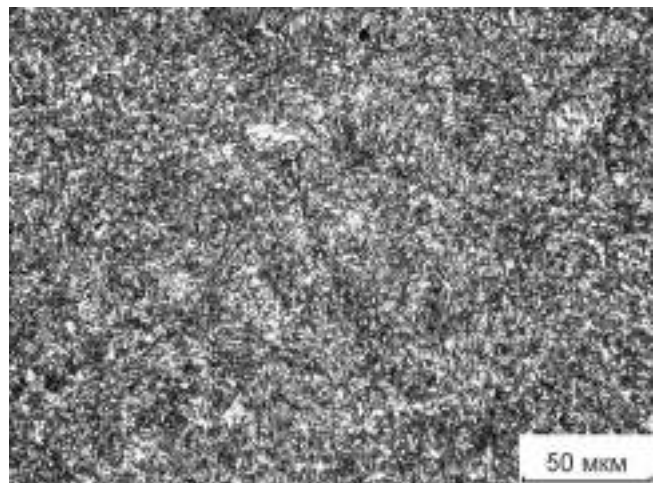


Рис.4.54 Мікроструктура металу шва при $W_{6/5}=45^{\circ}\text{C}/\text{с}$, що модифіковано частинками TiN.

Таблиця 4.9 Параметри термодинаміки структурно-фазового перетворення для металу, що модифіковано частинками TiN.

$W_{6/5}$	A_{C1}	A_{C3}	Бп	Бз/Мп	Мз	Кількість мартенситу	T_V	V_{MAX}	S	HV1
°C/c	°C	°C	°C	°C	°C	об. %	°C	мкм/°C	мкм	МПа
5	697	867	614	436		—	524	0,411	32,5	2570
10	696	861	600	422	391	3	506	0,334	32,4	2730
17	694	845	578	403	348	13	481	0,323	32,9	2970
30	700	860	580	429	345	30	470	0,226	34,6	3150
45	675	847	563	419	342	43	452	0,227	35,6	3260

4.10 Взаємозв'язок критичних температур перетворення з температурою максимальної інтенсивності перетворення.

Для оцінки зв'язку значень T_V у порівнянні зі значеннями температур початку та закінчення бейнітного перетворення (Бп та Бз), а також для оцінки впливу зміни температури перетворення аустеніту на значення мікротвердості металу (HV1) був розрахований коефіцієнт кореляції Пірсона [101] – r_{xy} , що визначає ступінь лінійної залежності між двома змінними, що виражено через вибірки вигляду: $x^m = (x_1, \dots, x_m)$ та $y^m = (y_1, \dots, y_m)$.

$$r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^m (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^m (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y})^2}} \quad (4.1)$$

де \bar{x} та \bar{y} – середні вибірок x^m та y^m .

Таблиця 4.10 Результати розрахунку значень r_{xy} між Бп, Бз, T_V та HV1.

r_{xy}	Бп	Бз	T_V	HV1
Бп	1	0,89023	0,93097	-0,85353
Бз	0,89023	1	0,90152	-0,84012
T_V	0,93097	0,90152	1	-0,87923
HV1	-0,85353	-0,84012	-0,87923	1

Результати розрахунку r_{xy} для всіх отриманих значень Бп, Бз, T_V та HV1 приведено у табл.4.10. Отримані дані показують високу кореляцію (значення коефіцієнту кореляції $>0,7$) між всіма температурними параметрами перетворення аустеніту та значеннями мікротвердості дослідних швів. Тим не

менш, кореляція для пар T_V –Бп (0,93097) та T_V –Бз (0,90152) вище ніж значення кореляції для пари Бп–Бз (0,89023). Це свідчить про те, що T_V може бути одним загальним параметром, що описує зміну температур початку та закінчення бейнітного перетворення. Параметр – температура максимальної інтенсивності перетворення – може описувати загальну зміну температури перетворення аустеніту в результаті модифікування.

Слід зазначити, що отримане значення зворотної кореляції для пари T_V –HV1 (-0,87923) вище ніж для пар Бп–HV1 та Бз–HV1 (-0,85353 та -0,84012 відповідно). Це свідчить про те, що T_V в більшому ступені відповідає такій характеристики кристалічної структури металу як мікротвердість ніж температури початку та закінчення бейнітного перетворення.

Результати розрахунку r_{xy} для всіх отриманих значень Бп, Бз, T_V та HV1 підтверджують можливість використання температури максимальної інтенсивності перетворення як універсального температурного параметру перетворення, якій буде контрастно характеризувати вплив модифікування на зміни температурних умов перетворення.

Висновки до Розділу 4

1. Модифікування металу зварного шву ВМНЛ сталей дисперсними частинками призводить до змінення критичних температур перетворення аустеніту: модифікування частинками ZrO_2 та MgO призводить до деякого підвищення температур початку перетворення (на 12 °C та 18 °C відповідно при $W_{6/5} = 5$ °C/c). Модифікування частинками TiC , SiC , NbC , TiO_2 , Al_2O_3 та TiN призводить до зниження критичних температур перетворення (найбільше зниження для металу шва модифікованого TiN – на 55 °C при $W_{6/5} = 5$ °C/c).
2. Модифікування карбідними модифікаторами (TiC , SiC , NbC) та TiN призводить до появи мартенситної фази чітко вираженої при дилатометричних дослідженнях при $W_{6/5} = 30 \div 45$ °C/c. Найбільший вміст

мартенситу та найбільші значення мікротвердості металу отримані для зразків, що були модифіковані частинками TiN.

3. На основі розрахунку коефіцієнту кореляції Пірсона для температурних параметрів перетворення встановлено, що значення кореляція для пар T_V –Бп (0,93097) та T_V –Бз (0,90152) вище ніж значення кореляції для пари Бп–Бз (0,89023).
4. Встановлено, що значення температури максимальної інтенсивності перетворення (T_V) в більшій ступені відповідають значенням мікротвердості металу швів ніж температури початку (Бп) та закінчення (Бз) бейнітного перетворення. Значення зворотної кореляції для пари T_V –HV1 (-0,87923) вище ніж для пар Бп– HV1 та Бз– HV1 (-0,85353 та -0,84012 відповідно).
5. Встановлено, що температура максимальної інтенсивності перетворення може бути використана як універсальний температурний параметр, що буде характеризувати зміни температурних умов перетворення аустеніту металу шва в залежності від типу модифікатора.

РОЗДІЛ 5. Дослідження механізму впливу модифікування дисперсними частинками на механічні властивості металу зварних швів.

Відомо (діаграми стану), що хімічний склад сталі, за інших рівних умов, впливає на температуру фазового переходу. Температура фазового переходу визначає структурно-фазовий склад сталі, а структурно-фазовий склад визначає механічні властивості. Цей взаємозв'язок проявляється в чіткій залежності чисельних виразів зазначених параметрів. Також вочевидь, що вплив підпорядкований хронології цих процесів: хімічний склад металу зварного з'єднання, при інших рівних умовах, зумовлює температуру кристалізації та перетворення аустеніту; певні температурні умови перетворення аустеніту обумовлюють виділення певних структурно-фазових компонентів металу; морфологія і склад мікроструктури металу зумовлює механічні властивості металу. Тобто хімічний склад має вплив і на температуру перетворення і на структурно-фазовий склад і на механічні властивості металу, тоді як наприклад структурно-фазовий склад металу безпосередньо впливає на механічні властивості і обумовлений хімічним складом і температурними умовами перетворення аустеніту. Цей взаємний вплив зображено на рис.5.1.



Рис.5.1 Взаємовплив хімічного складу, температури перетворення аустеніту, структурно-фазового складу на механічні властивості металу зварного шва.

Разом з тим модифікування металу зварювального шву дисперсними частинками може впливати на кожен з зазначених параметрів. Введення порошкоподібного матеріалу в рідкометалеву ванну (рис.5.2) може призводити до наступного: в металі шва можуть перебувати первинні частинки модифікатори; частинки можуть розчинятися, змінюючи склад твердого розчину; частинки можуть виділятися у вигляді дисперсних неметалевих включень; може відбуватися коагуляція і злипання частинок модифікаторів з подальшим

утворенням протяжних фазових виділень; а також розчинені частинки можуть змінювати морфологію і складу вже існуючих у металі неметалевих включень.

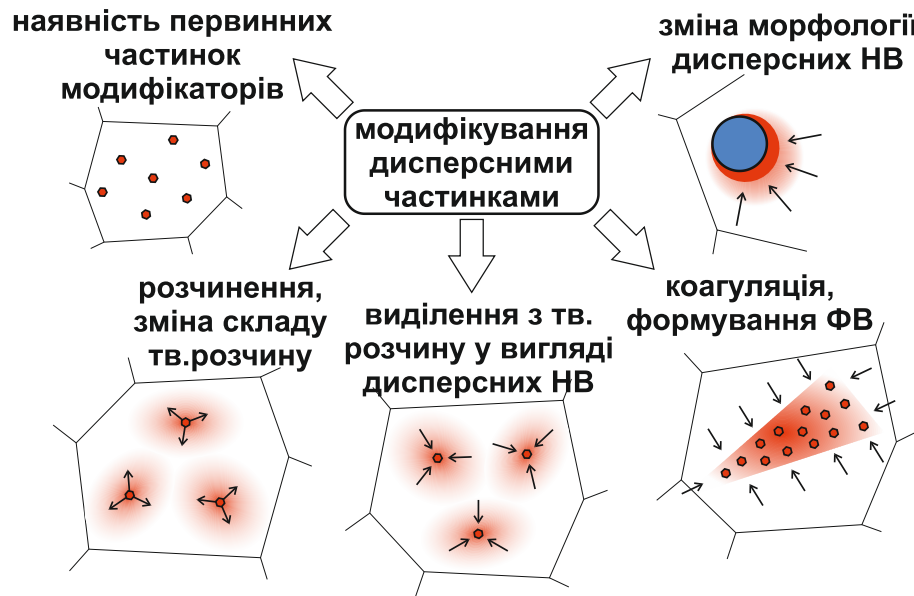


Рис.5.2 Можливі результати модифікування металу зварного шву дисперсними частинками.

Як відзначено у Розділі 1, неметалеві включення та фазові виділення можуть значно впливати на формування структурно-фазового складу металу, можуть бути центрами кристалізації та рекристалізації, що може енергетично облегшити формування тої чи іншої структурної складової змінюючи не тільки температурний діапазон перетворення, а і кінетику структурно-фазового перетворення, структурно-фазовий склад і механічні властивості металу.

Також при зміні кінетики перетворення аустеніту внаслідок модифікування можлива ситуація коли температури початку та кінця перетворення не зміняться, але зміниться характер деформації металу пов'язаний з перебудовою кристалічної решітки у ході перетворення (рис.5.3).

В світі вище сказаного є доцільним прослідкувати взаємозв'язок хімічного складу, температури перетворення аустеніту, структурно-фазового складу та механічних властивостей металу модифікованих швів, а також провести аналіз кінетичних параметрів перетворення: величини максимальної інтенсивності перетворення (V_{MAX}), температури максимальної інтенсивності перетворення

(T_V) та об'ємного ефекту перетворення (S). Детально про визначення V_{MAX} , T_V та S розказано у Розділі 2.

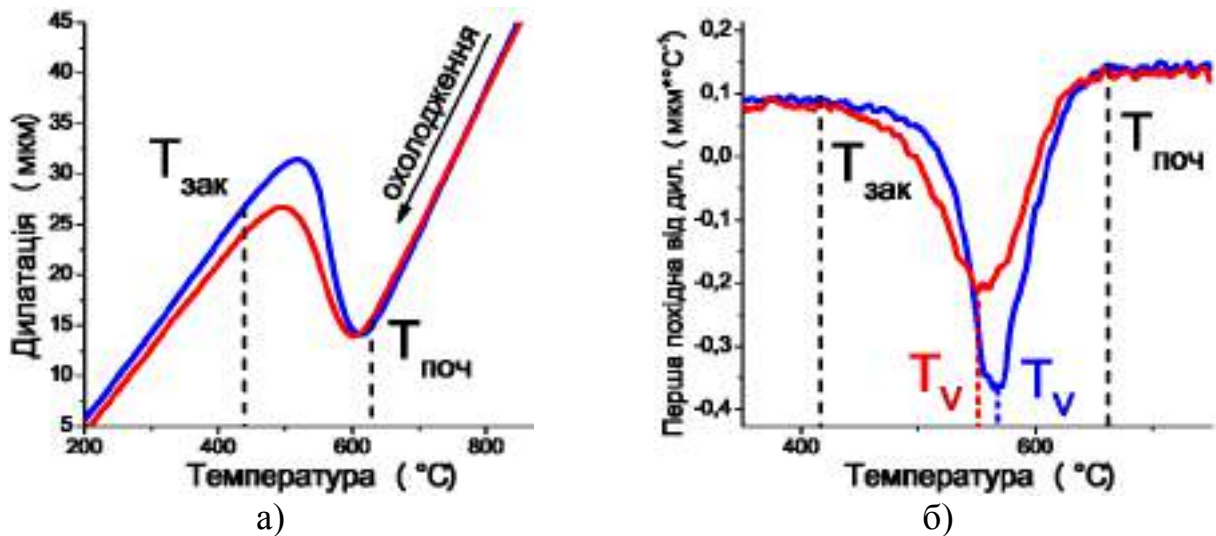


Рис.5.3 Зміна кінетики структурно-фазового перетворення при модифікуванні:
 а) графік залежності дилатометричних даних від температури; б) графік залежності першої похідної дилатометричних даних від температури.
 $T_{поч}$ – температура початку перетворення; $T_{зак}$ – температура закінчення структурно-фазового перетворення; T_V – температури максимальної інтенсивності перетворення.

Вплив неметалевих включень та фазових виділень на процеси структуроутворення при модифікуванні конкретним типом модифікатора повинен проявитись у відмінності залежності кінетичних параметрів.

5.1 Вихідні параметри для порівняння

5.1.1 Хімічний склад металу швів

Для аналізу впливу модифікування на хімічний склад металу зварювальних швів, а також впливу хімічного складу на інші параметри, хімічний склад металу швів (табл.3.1) виражено через значення вуглецевого еквіваленту – CE_N , що було розраховано за формулою (5.1) (Нобунагу Юріюки спеціально розробленню для металу зварювальних швів ВМНЛ сталей [102]):

$$CE_N = C + A(C) \{ Si/24 + Mn/6 + Cu/15 + Ni/20 + (Cr + Mo + Nb + V + Ti)/5 + 5B \} \quad (5.1)$$

де

$$A(C) = 0,75 + 0,25 \tanh\{20(C - 0,12)\} \quad (5.2)$$

Отримані значення розрахунку CE_N для металу модифікованих зварювальних швів приведені в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 Значення CE_N для металу модифікованих зварювальних швів.

Тип мод.	без мод.	FeTi	TiN	SiC	TiC	VC	NbC	ZrO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
$CE_N, \%$	0,1643	0,1803	0,1641	0,1844	0,1692	0,1757	0,176	0,1503	0,1545	0,1517	0,1415

5.1.2 Температура перетворення аустеніту металу дослідних швів

Як показано у Розділі 4 температура максимальної інтенсивності перетворення (T_V) може бути використана як універсальний температурний параметр, що характеризує зміну температурних умов перетворення аустеніту металу шва в залежності від типу модифікатора. Окрім того, що T_V має високу кореляцію ($r_{xy} > 0,9$) до критичних температур перетворення, цей параметр лінійно пов'язаний зі значеннями мікротвердості металу (рис.5.4), а мікротвердість металу, це непряма характеристика структурно-фазового складу металу. Тому для подальшого аналізу впливу модифікування на зміну температурних умов перетворення використовували отримані значення параметру T_V .

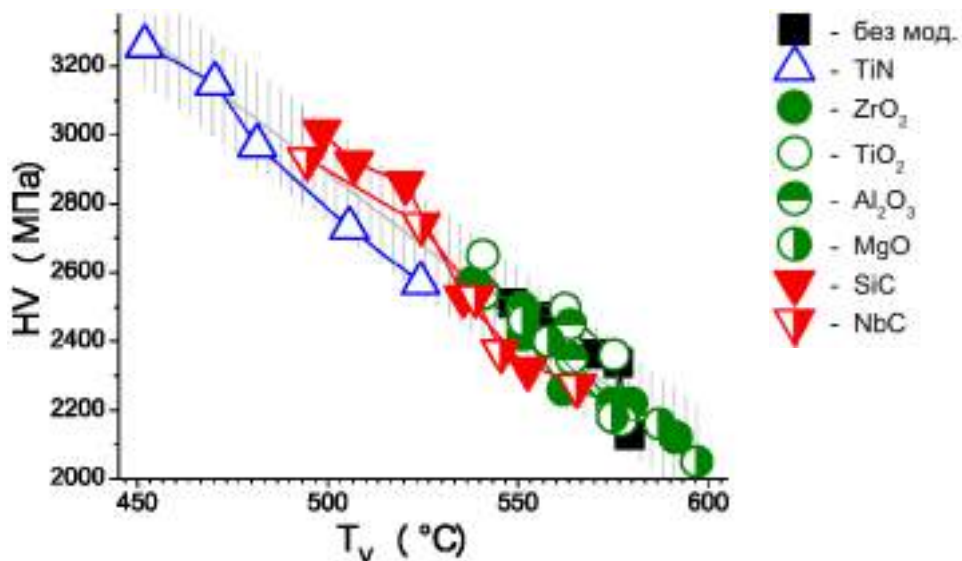


Рис.5.4 Вплив температури максимальної інтенсивності перетворення на значення мікротвердості твердості модифікованого металу.

Аналіз впливу швидкості охолодження на T_V (рис.5.5) показав, що з підвищенням швидкості охолодження для всіх досліджених зразків спостерігається зниження T_V .

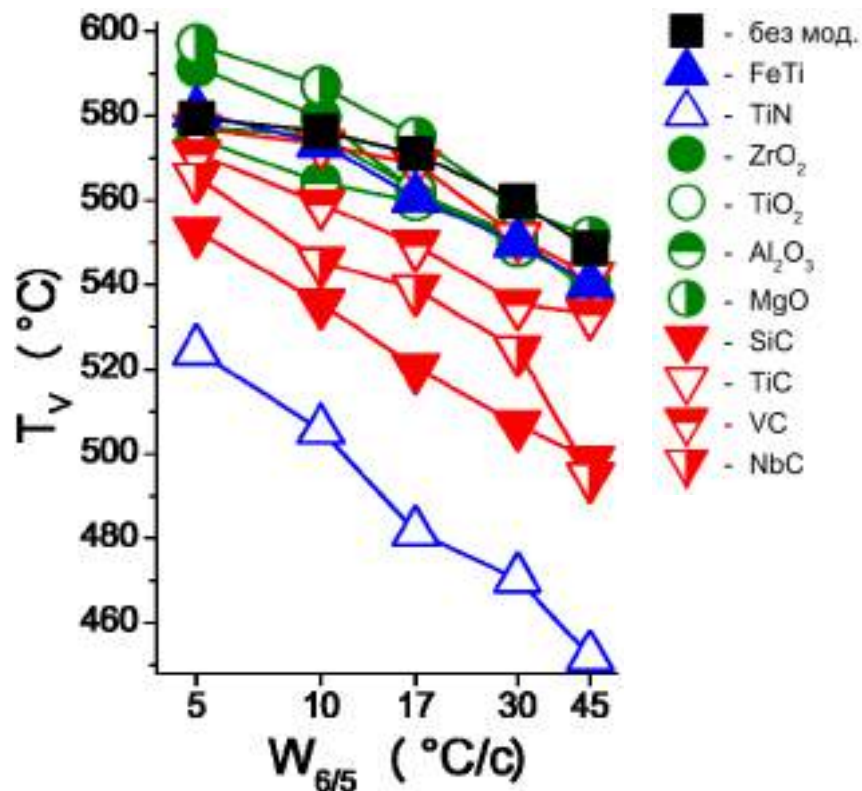


Рис.5.5 Вплив швидкості охолодження на температуру максимальної інтенсивності перетворення аустеніту металу модифікованих швів.

Для аналізу впливу модифікування на температури перетворення аустеніту металу зварного шву отриманого електродуговим зварюванням було вирішено використовувати значення T_V , що отримано при швидкості охолодження $W_{6/5}=10^\circ\text{C}/\text{c}$. Швидкість охолодження $10^\circ\text{C}/\text{c}$ являється найбільш близькою до умов охолодження реального зварного шва зазначеної геометрії (Розділ 2).

5.1.3 Структурно-фазовий склад металу дослідних швів

Як було зазначено у Розділі 3 морфологія структурних складових в отриманих зразках модифікованих швів виявилась різноманітною і важкою для порівняння. Для уніфікації і подальшого аналізу результатів розрахунку співвідношення структурних складових феритні і бейнітні складові були об'єднані в окремі групи: Ферит та Бейніт. При аналізі впливу окремих складових (ферит, бейніт, мартенсит), було встановлено, що з підвищенням вмісту феритної складової і зниженням вмісту бейнітної складової підвищуються характеристики пластичності (δ , ψ , KCV) та знижуються характеристики міцності (σ_B , $\sigma_{0,2}$) металу (табл. 2.2, 3.1). Ця тенденція загальна для всіх

досліджених зразків за виключенням зразків з металу швів модифікованих частинками TiN та NbC. Така відмінність може бути пояснена найбільшою кількістю мартенситної фази для цих зразків (7% при модифікуванні TiN та 21% при модифікуванні NbC).

На рис.5.6 приведено приклад залежності кількості окремих структурних складових на показники $\sigma_{0,2}$ для модифікованих швів у порівнянні з металом без модифікування. Для металу швів модифікованих частинками TiN та NbC спостерігається найбільша кількість мартенситної фази (відповідно 7% та 21%).

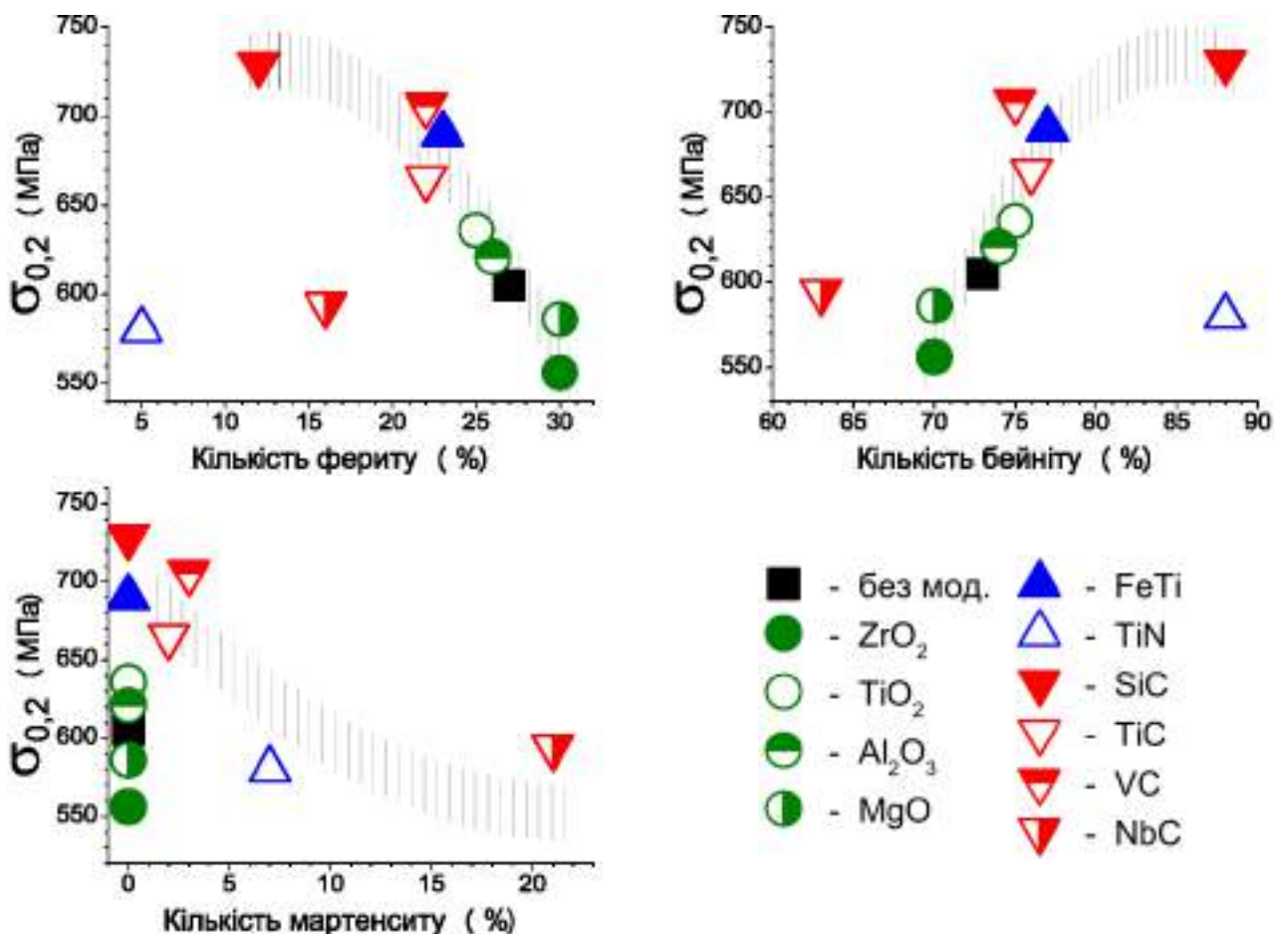


Рис.5.6 Вплив кількості структурної фази на границю текучості металу модифікованих зварних швів.

Феритні та бейнітні складові мікроструктури металу відрізняються рівнем мікротвердості і характеризуються, відповідно, різним впливом на показники міцності, пластичності та ударної в'язкості металу швів. Однак формування бейнітних і феритних структурно-фазових складових взаємопов'язані як і їх співвідношення для конкретної сталеві композиції. В зв'язку з цим для оцінки

впливу різних факторів на структурно-фазовий склад було використано не значення кількості конкретних структурних складових (отриманих методами оптичної металографії), а співвідношення кількості феритних складових до кількості бейнітних (Ф/Б).

5.1.4 Механічні властивості металу модифікованих швів

Як було зазначено у Розділ 2, з металу отриманих модифікованих зварних швів, а також з металу шву без модифікування було виготовлено зразки для механічних випробувань. Результати цих випробувань приведено в табл.2.2.

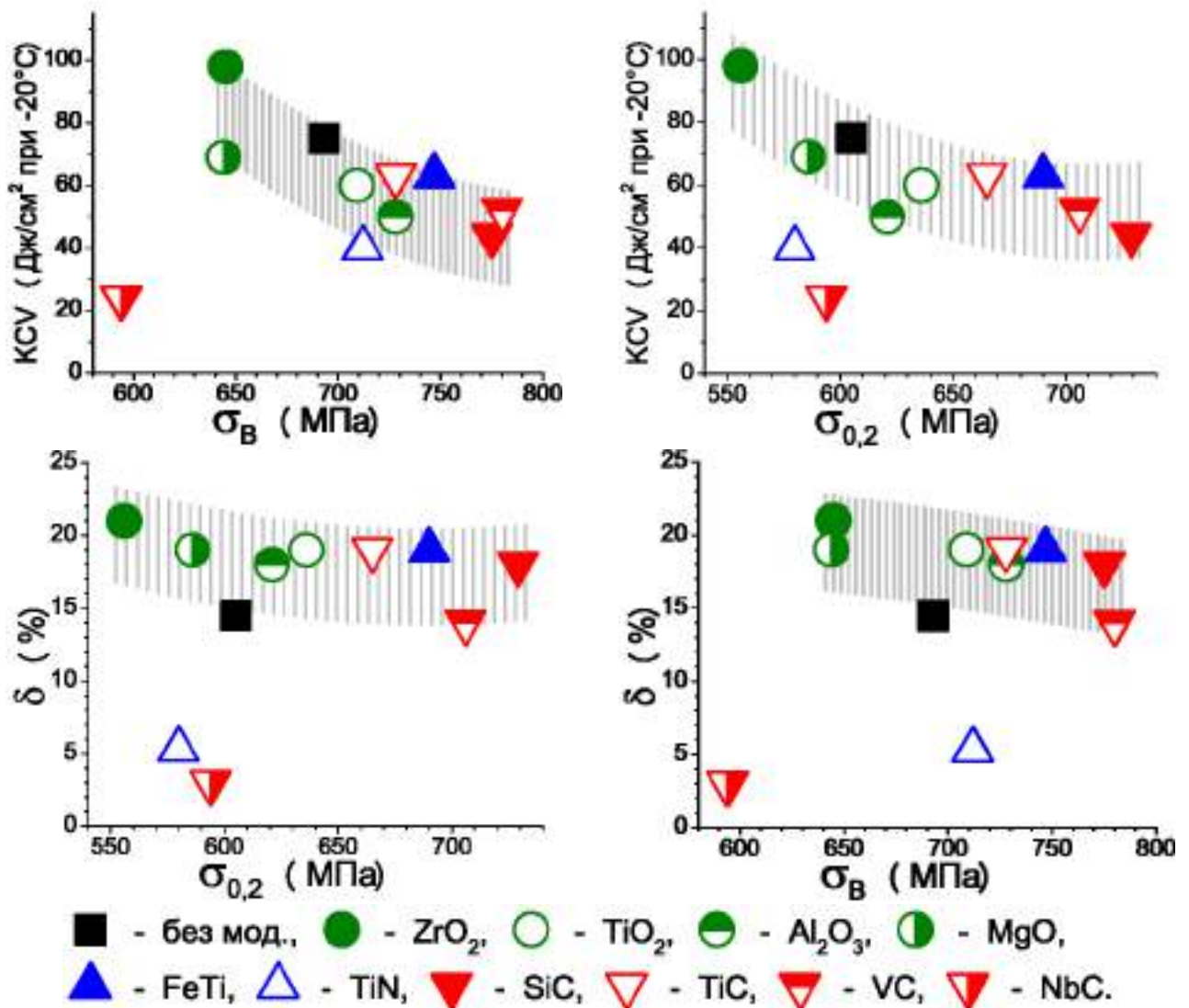


Рис.5.7 Взаємозв'язок характеристик міцності і пластичності металу модифікованих зварних швів.

Найбільш повні данні по визначенню ударної в'язкості отримані для температур випробування $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ та $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Розрахунок коефіцієнта кореляції

Пірсона r_{xy} для різних параметрів механічних властивостей дослідної серії металевих зразків показав для пари KCV при $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ та $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ значення 0,941, та для пари δ та ψ значення 0,97286. Тому для аналізу впливу модифікування та інших вище зазначених параметрів на механічні властивості металу зварного шва були обрані: σ_B , $\sigma_{0,2}$, δ та KCV при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Для характеристик міцності і пластичності металу модифікованих швів спостерігається зв'язок (рис.5.7). Спостерігається підвищення характеристик пластичності при падінні значень міцності. Для оксидних модифікаторів спостерігаються підвищені значення пластичності відносно металу карбідними модифікаторами. Виключення складають TiN, NbC, модифікування якими призводить до зниження і характеристик пластичності і характеристик міцності. Разом з тим характеристики металу, що модифікований частинками FeTi, близькі до характеристик карбідних модифікаторів.

5.2 Вплив хімічного складу

Вплив SE_N на T_V (рис.5.8 а) показує, що для оксидних та карбідних модифікаторів існує визначена залежність, яка виражається у тому, що з підвищенням значень SE_N спостерігається зниження значень T_V . Графік впливу SE_N на відношення кількості фериту до кількості бейніту (Ф/Б) (рис.5.8 б) показує схожу тенденцію: зі збільшенням значень SE_N спостерігається зниження значень відношення кількості фериту до кількості бейніту. Разом з тим для титановмістних модифікаторів (FeTi, TiN) спостерігається інший характер впливу і на T_V і на Ф/Б.

Модифікування оксидними модифікаторами (ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO) призводить до зниження значень SE_N металу зварного шву тоді як модифікування карбідними (SiC, TiC, VC, NbC) та титановмістними модифікаторами (FeTi, TiN) призведе до підвищення значень SE_N у порівнянні з металом зварного шва без модифікування.

Вплив SE_N для металу з оксидним та карбідним модифікуванням на показники T_V та Ф/Б відповідає класичній уяві про вплив ступеню легування на температуру перетворення аустеніту та зміну у співвідношенні структурно-

фазового складу металу. В той же час можна впевнено стверджувати, що у випадку модифікування металу звалювального шва титановмістними модифікаторами (FeTi та TiN) вплив на температури перетворення та характер структурно-фазового складу в більшій мірі буде визначити інший фактор ніж CE_N . Вочевидь розчинення титановмістних модифікаторів призводить до підвищення CE_N , однак вплив модифікаторів цього типу в меншій ступені впливають як компоненти мікролегування ніж оксидні та карбідні модифікатори.

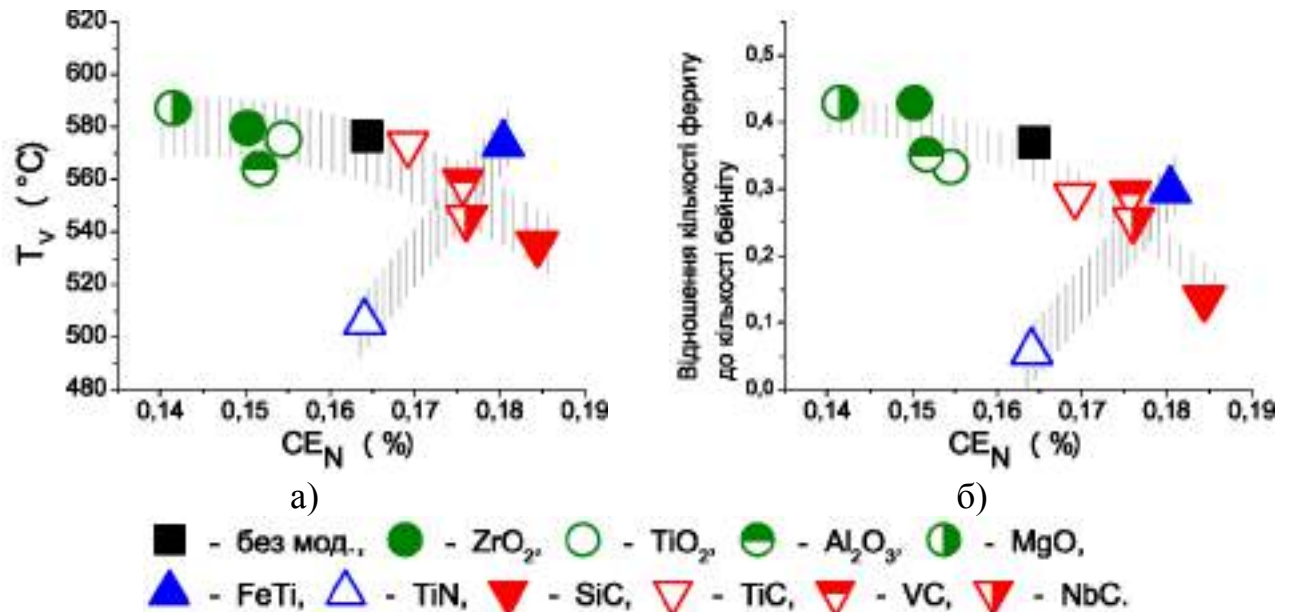


Рис.5.8 Вплив CE_N на: а) температуру максимальної інтенсивності перетворення; б) відношення кількості фериту до кількості бейніту.

При аналізі вплив CE_N на механічні характеристики металу зварних швів (рис.5.9) спостерігається підвищення значень міцності та зниження значень пластичності при підвищенні значень CE_N металу модифікованих швів. Оксидні модифікатори (ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃, MgO) у цілому підвищують значення пластичності і знижують значення міцності зварного металу, тоді як титановмістні і карбідні модифікатори впливають навпаки. Також спостерігається деяке відхилення від загальної тенденції значення зразків металу модифікованого частинками TiN та NbC для яких спостерігається зниження і міцності і пластичності с підвищенням CE_N .

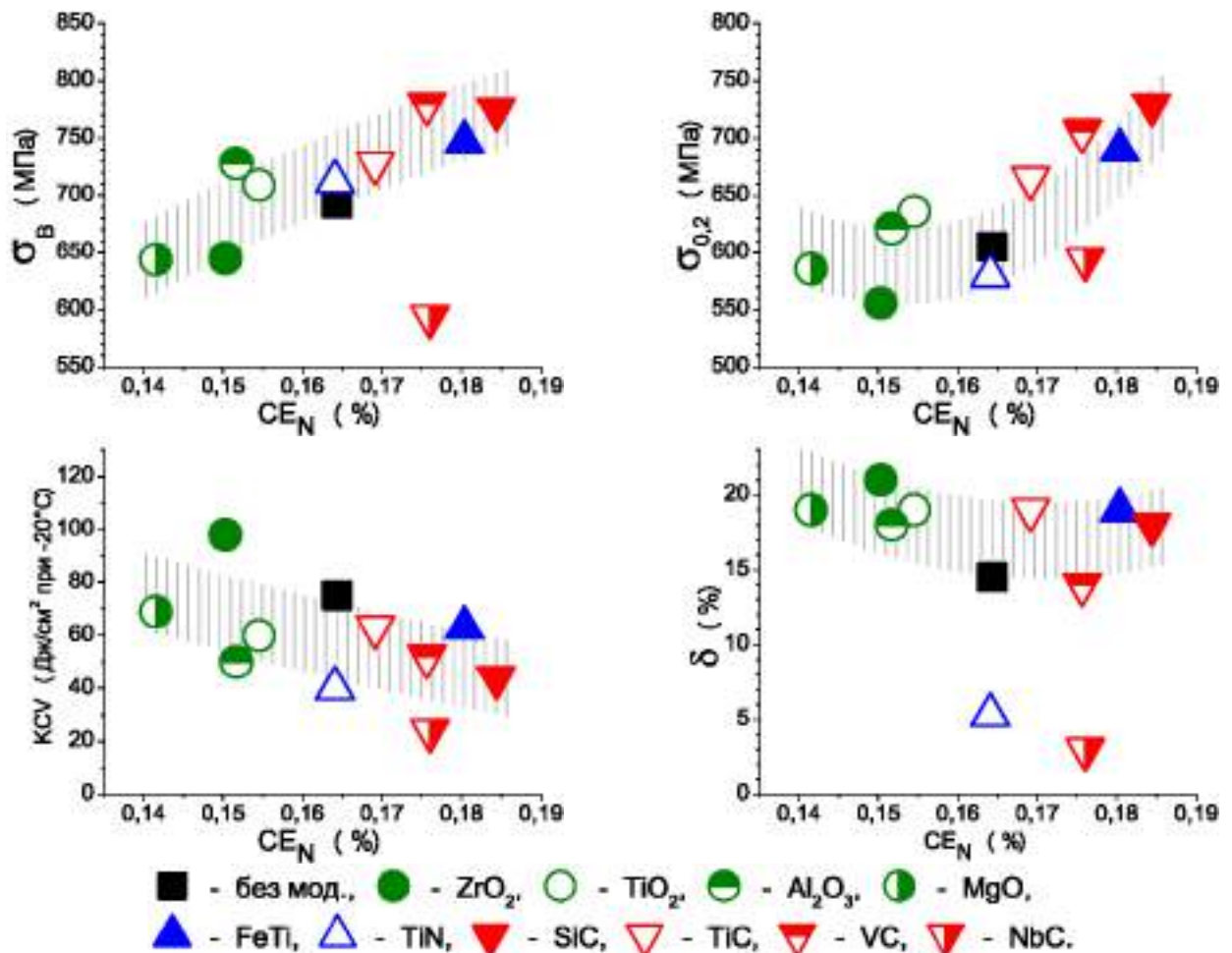


Рис.5.9 Вплив CE_N на механічні характеристики металу модифікованих швів.

5.3 Вплив температури перетворення

Вплив температури перетворення переохолодженого аустеніту вираженого через параметр T_V на співвідношення кількості феритної та бейнітної складових (Ф/Б) модифікованого металу зварних швів приведено на рис.5.10.

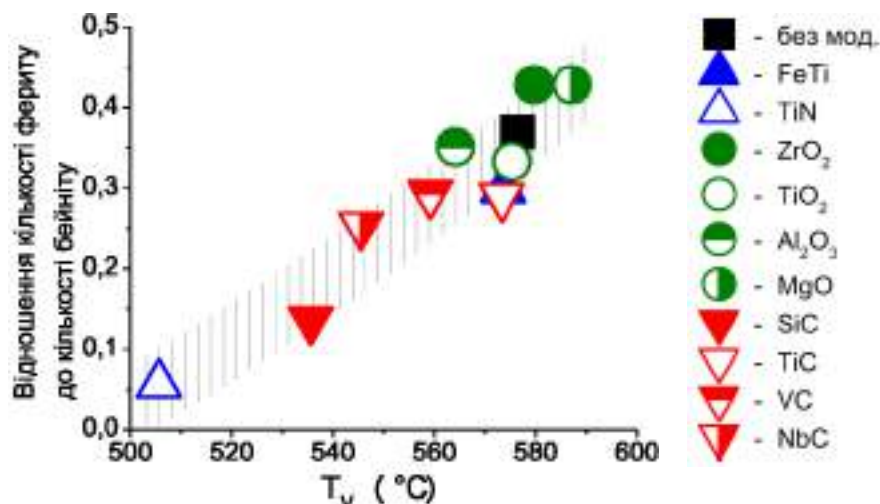


Рис.5.10 Вплив T_V на структурно-фазовий склад модифікованого металу зварних швів.

Встановлено, що для металу модифікованих швів значення співвідношення структурних складових зв'язано з температурою перетворення аустеніту майже лінійною залежністю ($r_{xy}=0,94$), що свідчить про сильний взаємозв'язок цих величин. З підвищенням T_V спостерігається зростання Ф/Б для всіх досліджених зразків і ця залежність не відповідає залежностям на T_V від SE_N (рис. 5.8 а) та Ф/Б від SE_N (рис. 5.8 б). Принаймні стосовно титановмістних модифікаторів (FeTi, TiN) можна стверджувати, що ступень легування не є головним фактором, що визначає структурно-фазовий склад.

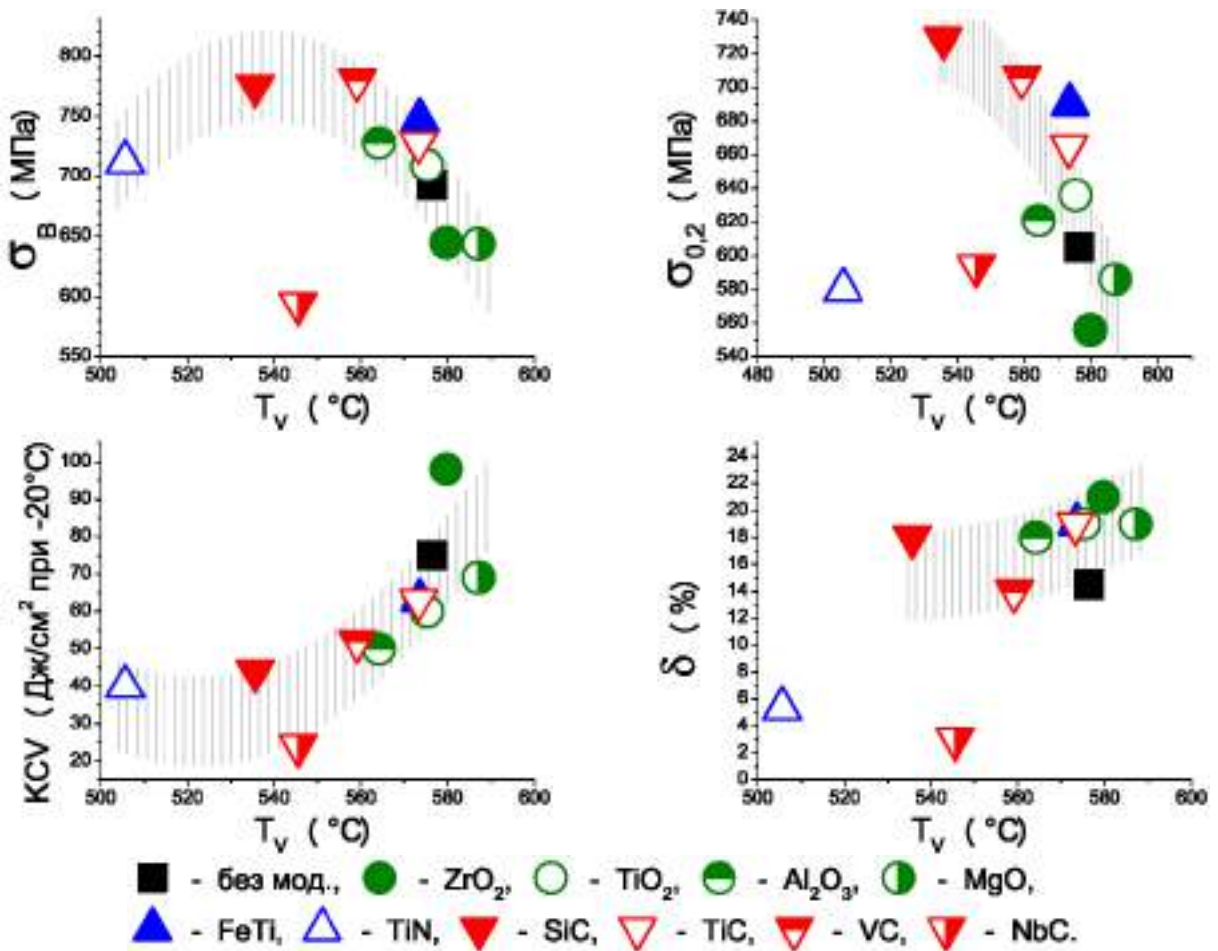


Рис.5.11 Вплив T_V на механічні характеристики металу модифікованих швів.

Вплив температури перетворення модифікованого металу на механічні характеристики (рис.5.11) проявляє себе у зниженні характеристик міцності і підвищенні характеристик пластичності при підвищенні температури перетворення аустеніту. Відмінності у залежності представляють зразки металу модифікованого TiN та NbC. Зазначені модифікатори вже виявляли відмінність від загальної залежності для металу модифікованих швів (рис. 5.6, 5.7, 5.9).

Слід відзначити, що при аналізі тонкої мікроструктури приведеної у Розділі 3 відзначено формування фазових виділень характеру TiCN всередині зерен зварного металу модифікованого частинками TiN. Також, при аналізі складу неметалевих включень на фазових виділень приведених у Розділі 3 відзначено наявність частинок TiN які формуються (в тому числі) на частинках оксиду алюмінію. Формування специфічних неметалевих включень при модифікуванні металу зварного шву частинками TiN можуть призводити до змін термодинаміки структурно-фазового перетворення аустеніту модифікованого металу.

5.4 Вплив мікроструктурного складу

Вплив структурного складу (виражений через Ф/Б) на механічні властивості металу модифікованих швів представлено на рис.5.12.

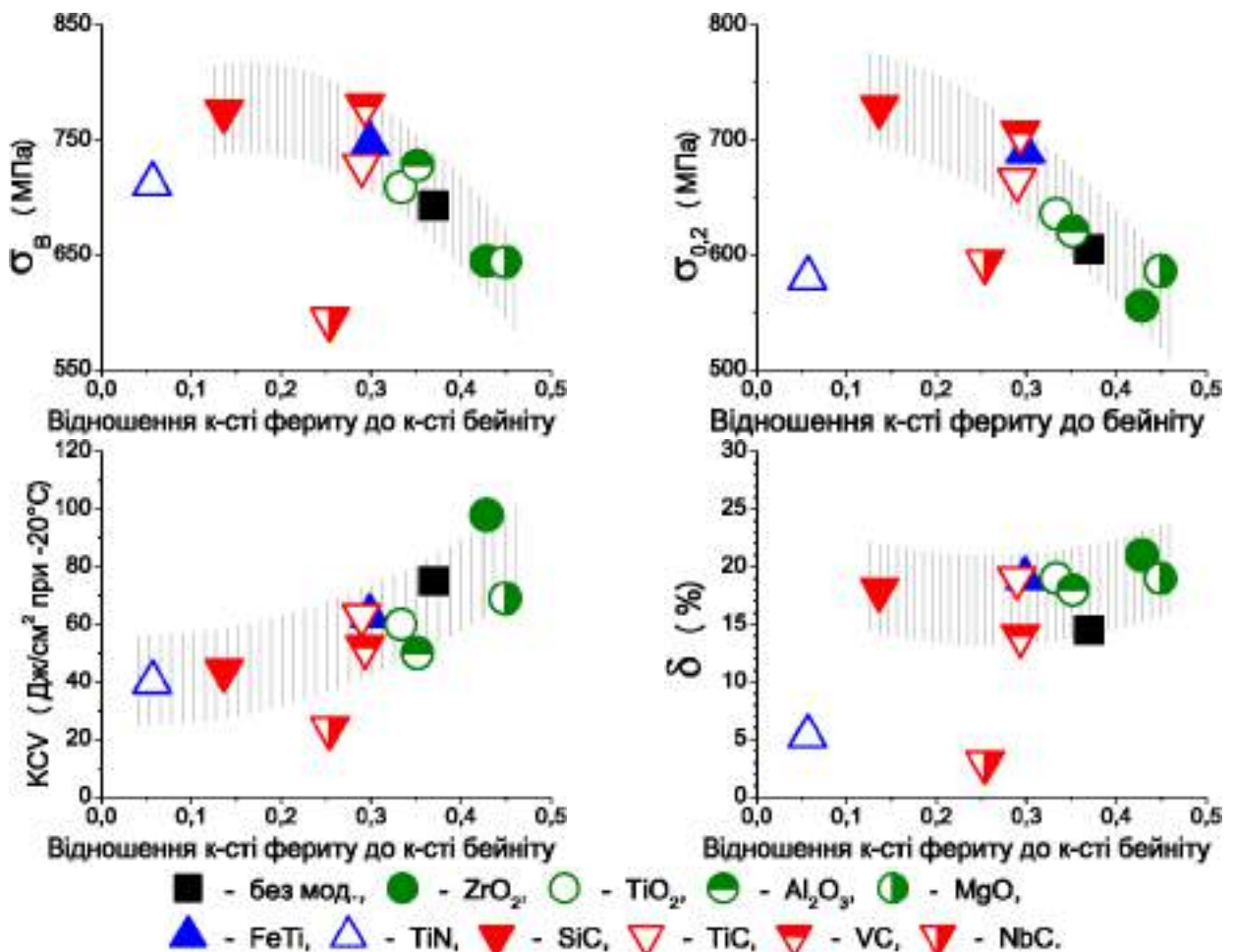


Рис.5.12 Вплив структурного складу на механічні властивості металу модифікованих швів.

Як вказано у попередньому підрозділі (5.3), температура перетворення значно впливає на співвідношення структурних складових для металу модифікованих швів. Тому вочевидь, що характер впливу Ф/Б на механічні властивості буде схожий з характером впливу T_V на механічні властивості (рис. 5.11). Спостерігається зниження характеристик міцності і підвищенні характеристик пластичності при підвищенні співвідношення кількості феритної фази до кількості бейнітної. Відмінності у залежності представляють зразки металу модифікованого TiN та NbC (рис. 5.6, 5.7, 5.9, 5.11), що може бути пояснено наявністю мартенситної фази для цих зразків (табл.3.1).

5.5 Вплив модифікування на кінетику структурно-фазового перетворення

Таким чином при аналізі взаємовпливу таких параметрів як: хімічний склад; температура перетворення; структурно-фазовий склад; механічні властивості, в цілому, для зразків модифікованих оксидними і карбідних частинками встановлена чітка залежність, що зв'язує вказані параметри. Для зразків модифікованих TiN і FeTi однозначної залежності не встановлено.

Також, встановлено, що для швів модифікованих оксидними частинками характерні знижені значення вуглецевого еквівалента, значень міцності, але підвищені значення пластичних характеристик, вмісту феритної фази і значень температури перетворення.

Якщо для титановмістних модифікаторів можна стверджувати, що істотний вплив на структуроутворення надають неметалеві включення та фазові виділення, що утворилися внаслідок модифікування, то у випадку оксидних та карбідних модифікаторів основний вплив на формування вторинної структури і властивостей можна пояснити розчиненням модифікаторів і зміною складу твердого розчину металу шва.

У Розділі 3 встановлено, що для металу модифікованого титановмістними модифікаторами характерне формування фазових виділень близьких за складом до частинок модифікаторів в об'ємі границь зерен, тоді як для металу з модифікуванням оксидними та карбідними сполуками такі фазові виділення формуються по границях зерен. Також встановлено, що модифікування взагалі

призводить до укрупнення неметалевих і зміни морфології неметалевих включень, а модифікування титановмістними модифікаторами призводить до формування неметалевих включень на поверхні яких знаходяться області збагачені титаном, що значно впливає на структуроутворення металу.

Коли температура перетворення аустеніту і структурно-фазовий склад, головним чином, визначені хімічним складом і швидкістю охолодження (тобто дифузією вуглецю), кінетичні параметри фазового перетворення як об'ємний ефект і інтенсивність перетворення залежать від структурного складу і змінюються строго в залежності від температури перетворення.

Коли інші чинники (неметалеві включення, фазові виділення певного складу, змінені морфологія неметалевих включень) впливають на процеси структуроутворення, це впливає на залежності кінетичних параметрів перетворення.

Як було вказано у Розділ 2, на ряду з визначенням критичних температур перетворення, в ході аналізу дилатометричних даних були розраховані такі кінетичні параметри фазового перетворення як: величина максимальної інтенсивності перетворення (V_{MAX} , мкм/°C); температура максимальної інтенсивності перетворення аустеніту (T_V , °C); об'ємний ефект перетворення виражений через лінійне подовження металічного зразку лише за рахунок перебудови кристалічної решітки без впливу термічного розширення (S , мкм).

Численне вираження об'ємних параметрів перетворення дозволило порівняти кінетичні параметри розпаду аустеніту для металу швів з різним модифікуванням. Різний механізм впливу різних модифікаторів на процеси структуроутворення і формування механічних властивостей, окрім різниці у структурно-фазовому складі, повинен проявитись у характеру протікання перетворення у часі і температурі. Оцінка об'ємних параметрів структурно-фазового перетворення дозволить відповісти на запитання в якій мірі впливають мікрочастинки-модифікатори на процеси формування вторинної мікроструктури структури металу шву ВМНЛ сталі.

На залежностях кінетичних параметрів перетворення для металу модифікованих швів отриманих при всіх швидкостях охолодження (рис.5.13, рис 5.14) чітко просліджується різний характер протікання перетворення для металу швів модифікованих оксидними, титановмістними та карбідними модифікаторами.

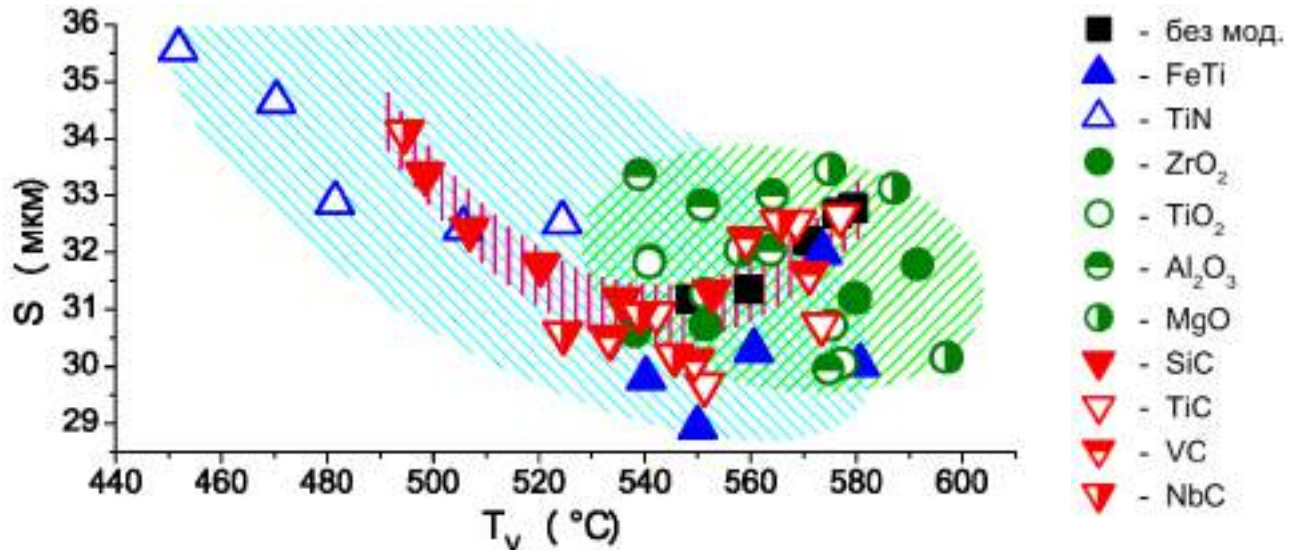


Рис.5.13 Залежність об'ємного ефекту перетворення від температури для металу модифікованих зварних швів.

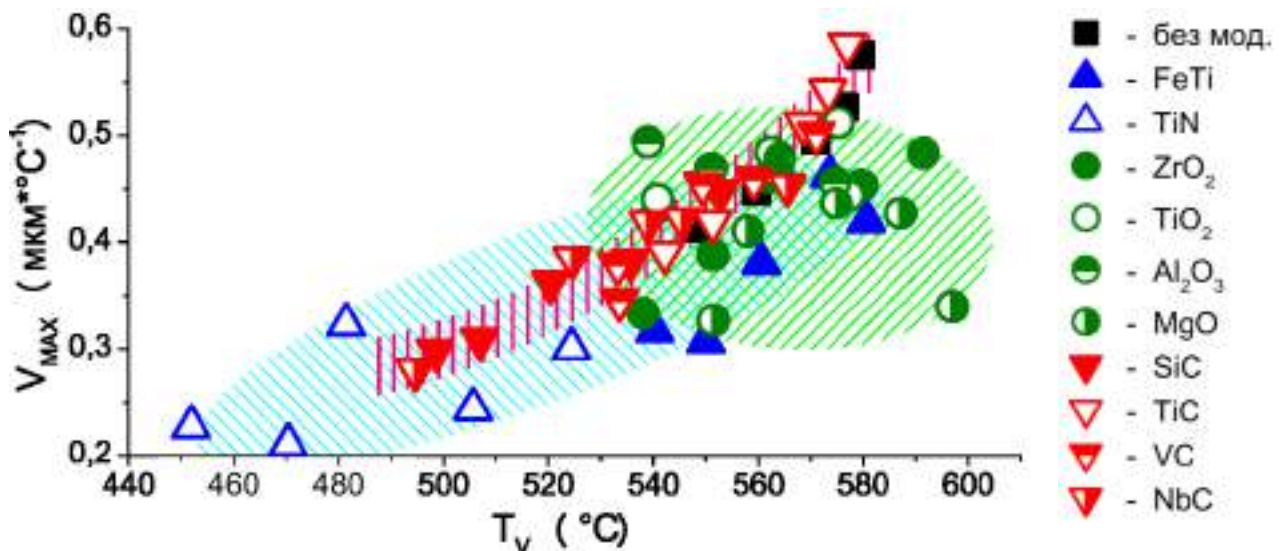


Рис.5.14 Залежність величини максимальної інтенсивності перетворення від температури для металу модифікованих швів.

Для металу швів модифікованих карбідними модифікаторами, а також для металу шву без модифікування просліджується чітка, криволінійна залежність кінетичних параметрів перетворення від температури перетворення. Це свідчить

про те, що для карбідних модифікаторів при формуванні вторинної мікроструктури основну роль впливу виконує хімічний склад металу, який напряму впливає на температуру перетворення.

При зміні швидкості охолодження кінетичні параметри перетворення змінюються строго по криволінійній залежності, що пояснюється зміною часу на дифузійний процес бейнітного перетворення. Тобто основний механізм впливу карбідних модифікаторів на кінетику структурно-фазового перетворення і формування вторинної кристалічної структури і механічних властивостей металу зварних швів ВМНЛ сталей це розчинення і зміна складу твердого розчину.

Для оксидних та титановмістних модифікаторів не спостерігається чіткої залежності впливу температури перетворення на кінетичні параметри перетворення. На основі досліджень тонкої кристалічної структури, складу неметалевих включень та фазових виділень можна зробити висновок, що вплив зміни складу фазових виділень та неметалевих включень, розподілу дислокацій – наслідків модифікування, проявляється при формуванні структурних компонентів металу для оксидних та титановмістних модифікаторів. Вплив неметалевих включень на структуроутворення для зазначених модифікаторів відбувається на фоні зміни хімічного складу металу, але дані по розподілу неметалевих включень, дослідження тонкої структури, аналіз кінетичних параметрів перетворення дозволяє зробити висновок, що оксидні та титановмістні модифікатори впливають на розподіл і склад фазових виділень та неметалевих включень в металі і саме це оказує вплив на формування вторинної кристалічної структури і механічних властивостей металу модифікованих зварних швів ВМНЛ сталей.

5.6 Рекомендації по вибору типу модифікаторів

В результаті виконання роботи встановлено, що дисперсні частинки модифікатори впливають на кінетику структурно-фазового перетворення, змінюючи умови розпаду аустеніту у порівнянні з металом без модифікування. Цей вплив в залежності від типу модифікаторів різний: при модифікуванні металу зварного шва сталі 14ХГНДС карбідними дисперсними сполуками (SiC,

TiC, VC, NbC) основний механізм впливу на формування кінцевої кристалічної структури металу це розчинення частинок модифікаторів и змінення складу твердого розчину металу шву; при модифікуванні оксидними (ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO) та титановмістними ($FeTi$, TiN) модифікаторами значний вклад у формуванні структури оказують розподіл і склад фазових виділень та неметалевих включень в металі швів.

Разом з тим, при дослідженні тонкої структури металу швів встановлено, що для зразків металу модифікованого титановмістними модифікаторами (TiN та $FeTi$), спостерігається підвищена щільність дислокацій поблизу границь зерен ($2\div 3 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ при модифікуванні TiN та 10^{11} см^{-2} при модифікуванні $FeTi$), що призводить до зниження тріщиностійкості металу, особливо при температурах нижче $^{\circ}C$. Також встановлено, що модифікування дисперсними частинками ZrO_2 призводить до загального зниження градієнту щільності дислокацій між границями та об'ємом зерна металу. Взагалі для зразків металу швів модифікованих оксидними модифікаторами притаманні підвищенні значення температур перетворення, вмісту феритної фази, а також значень пластичності та ударної в'язкості у порівнянні з металом модифікованим карбідними та титановмістними модифікаторами. Разом з тим, в порівнянні з металом без модифікування, модифікування частинками ZrO_2 та MgO призводить до підвищення характеристик ударної в'язкості, в той час як модифікування TiO_2 та Al_2O_3 до підвищення характеристик міцності металу.

В результаті проведеної роботи для промислового застосування з ціллю підвищення необхідних механічних характеристик металу зварних швів високоміцних низьколегованих сталей можна рекомендувати використання оксидних дисперсних сполук у якості модифікаторів, що впливають на формування кристалічної структури та механічні властивості. В результаті проведеної роботи сформульовано ряд з досліджених оксидних сполук: $Al_2O_3 \rightarrow TiO_2 \rightarrow MgO \rightarrow ZrO_2$. Ряд сформульовано з підвищенням значень ударної в'язкості та зниження значень міцності модифікованого металу. Для підвищення значень ударної в'язкості - можна рекомендувати модифікування дисперсними

частинками ZrO_2 , а для підвищення значень міцності – модифікування частинками Al_2O_3 .

Висновки до Розділу 5

1. При аналізі взаємовпливу хімічного складу, температури перетворення, структурно-фазового складу та механічних властивостей металу досліджених зварних швів сталі встановлено, що:
 - для металу швів модифікованих оксидними (ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO) та карбідними (SiC , TiC , VC , NbC) модифікаторами підвищення значень SE_N супроводжується зниженням значень T_V та значень співвідношення кількості фериту до кількості бейніту (Ф/Б). Для титановмістних модифікаторів ($FeTi$, TiN) хімічний склад не головним чинником формування структурного складу модифікованого металу;
 - значення температури максимальної інтенсивності перетворення T_V мають високу кореляцію до значень співвідношення кількості фериту до кількості бейніту для всіх досліджених зразків металу дослідних швів. Температура перетворення аустеніту визначає структурно-фазовий склад металу дослідних швів;
 - наявність мартенситної фази для металу зразків модифікованих TiN та NbC (7 % та 21 % відповідно) призводить до зниження характеристик міцності, пластичності та ударної в'язкості.
2. При аналізі взаємовпливу температури максимальної інтенсивності перетворення, величини максимальної інтенсивності перетворення та об'ємного ефекту перетворення встановлено:
 - що модифікування зварного шву ВМНЛ сталей дисперсними сполуками впливає на кінетику перетворення аустеніту і цей вплив відрізняється в залежності від типу модифікаторів;
 - карбідні модифікатори (SiC , TiC , VC , NbC) впливають на кінетику перетворення та формування вторинної кристалічної структури через розчинення і зміну складу твердого розчину;

- оксидні (ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO) та титановмісні ($FeTi$, TiN) модифікатори розчиняючись виділяються на поверхні неметалевих включень, а також у вигляді фазових виділень, які впливають на структуроутворення і механічні властивості модифікованого металу зварного шва.
3. По результатам проведеної роботи для промислового застосування з ціллю формування необхідного структурно-фазового складу для забезпечення необхідних механічних властивостей рекомендовано використання оксидних дисперсних сполук у якості модифікаторів.
 4. Для досліджених оксидних сполук запропоновано ряд підвищення значень ударної в'язкості: $Al_2O_3 \rightarrow TiO_2 \rightarrow MgO \rightarrow ZrO_2$. Зворотній напрямок ряду супроводжується підвищенням значень міцності модифікованого металу. Для підвищення значень ударної в'язкості – рекомендовано модифікування дисперсними частинками ZrO_2 , а для підвищення значень міцності – модифікування частинками Al_2O_3 .

РОЗДІЛ 6. Дослідно-промислова перевірка результатів досліджень на ПрАТ НКМЗ

Дослідно-промислово перевірку можливості застосування технології модифікування зварного шву ВМНЛ сталей проводили на ПрАТ НКМЗ (м. Краматорськ)[100], для сталей марок А514 та 16ХГМФТР (виробництва «Азовсталь»). Вибір марок сталей був обумовлений наявністю серед однієї з номенклатурних груп Новокраматорського машинобудівного заводу ротора тягодувних радіальних машин (рис.6.1), корпус якого виготовляється з застосуванням зазначених марок ВМНЛ сталей.



а)

б)

Рис.6.1 Ротор тягодувних радіальних машин: а) у зібраному вигляді; б) корпус ротора.

Обертаюче колесо ротору діаметром біля чотирьох метрів(в залежності від моделі), швидкість 1000 об/хв, робочий тиск 7,845КПа, температура газів до 400 °С, робочий газ насичений абразивними частинками. Для забезпечення надійності машини отримання зварних швів з міцністю на рівні основного металу є важливою проблемою для ПрАТ НКМЗ, що обумовило актуальність проведення цих робіт.

Хімічний склад сталей, що було застосовано у ході промислово-дослідних робіт приведено у таблиці 6.1, а механічні властивості у таблиці 6.2.

Таблиця 6.1 Хімічний склад сталей А514Н і 16ХГМФТР

Марка сталі	Вміст легуючих елементів, %											
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	Ti	B	Al	P	S
А514Н	0,18	1,08	0,28	0,46	0,34	0,22	0,036	0,003	0,002	0,0036	0,03	0,03
16ХГМФТР	0,19	1,03	0,27	0,53	–	0,20	0,055	0,035	0,003	–	0,03	0,03

Таблиця 6.2 Механічні властивості сталей А514Н і 16ХГМФТР

Марка сталі	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ	ψ
	МПа	МПа	%	%
А514Н	710	790	23	51
16ХГМФТР	750	830	21	60

Дослідна перевірка проводилась при механізованому зварюванні в захисній атмосфері (використовувалася суміш 82 % Ar + 18 % CO₂). Зварювання проводили на апаратах MIG-450 (фірми EWM) при наступних параметрах: I = 270 А, U = 27В.

Стальні пластини товщиною 16 мм, довжиною 350 мм і шириною 175 мм, відповідно до технології підприємства зварюванні в стик, мали оброблення країв по 20 градусів. Зварювання пластин здійснювали в 3 проходи.

Таблиця 6.3 Порівняння механічних властивостей зварних з'єднань сталі А514Н виконаних зварювальними дротами різних марок

Марка зварювального дроту	σ_B	δ	НВ	Місце розриву	KCV, Дж/см ²		
	МПа	%	МПа		Шов	Лінія сплавлення	ЗТВ
Св-08Г2С	542	21	630	ЗТВ	46	55	78
Св-10ХН2ГСМФТЮ	782	21	720	ЗТВ	88	112	177
BÖHLER NiCrMo2.5 - IG	780	23,6	774	ЗТВ	110	110	178
Експериментальна з модифікуванням 0,5 % Al ₂ O ₃	668	12	685	Шов	40	47	52
Експериментальна з модифікуванням 0,5 % TiO ₂	647	17	670	ЗТВ	93	110	125

Для перевірки впливу модифікування металу на механічні властивості зварного шву сталі А514Н використовували зварювальні дроти марок: Св-08Г2С, Св-10ХН2ГСМФТЮ, BÖHLER NiCrMo 2.5 - IG, а також експериментальних порошкових дротів з дисперсними модифікаторами TiO_2 та Al_2O_3 . Результати механічних випробувань отриманих зварних з'єднань приведено у таблиці 6.3.

Для перевірки впливу модифікування металу на механічні властивості зварного шву сталі 16ХГМФТР використовували зварювальний дріт марки BÖHLER X 70 - IG та експериментальних порошкових дротів з дисперсними модифікаторами TiO_2 та Al_2O_3 . Результати механічних випробувань отриманих зварних з'єднань приведено у таблиці 6.4.

Таблиця 6.4 Порівняння механічних властивостей зварних з'єднань сталі 16ХГМФТР виконаних зварювальними дротами різних марок

Марка зварювального дроту	σ_T	σ_B	δ	ψ	KCV
	МПа	МПа	%	%	Дж/см ²
BÖHLER X 70 - IG	584	694	12	35	140
Експериментальна з модифікуванням 0,5 % Al_2O_3	615	767	12	31	58
Експериментальна з модифікуванням 0,5 % TiO_2	587	715	13,6	48	96

Аналіз отриманих даних для показує, що використання експериментальних зварювальних дротів з частинками модифікаторами дозволяє значно підвищити показники механічних властивостей зварного з'єднання у порівнянні з дешевим вітчизняним зварювальним дротом Св-08Г2С. У цілому показники механічних властивостей зварних з'єднань виконаних експериментальними зварювальними дротами наближаються до показників більш легованих (та більш дорогих) зварювальних дротів: Св-10ХН2ГСМФТЮ, BÖHLER NiCrMo 2.5 та BÖHLER X 70 - IG, забезпечуючи задовільні показники механічних властивостей.

Як для зварювання сталі А514Н як для сталі 16ХГМФТР при використанні експериментальних зварювальних спостерігається тенденція більшого впливу модифікування частинками Al_2O_3 на показники міцності металу, тоді як модифікування TiO_2 призводить до підвищення пластичності металу та показників ударної в'язкості, що відповідає рекомендаціям сформульованим у Розділі 5.

На основі дослідно-промислової перевірки по результатам дослідження, що було проведено на ПрАТ НКМЗ було підтверджено основні висновки по можливості застосування модифікування металу зварювального шву в умовах реального промислового виробництва. Використання більш дешевих вітчизняних зварювальних матеріалів дозволяє забезпечити необхідний рівень механічних властивостей металу зварного з'єднання.

За результатами дослідно-промислової перевірки було прийняте рішення про продовження робіт по впровадженню застосування технології зварювання високоміцних низьколегованих сталей з введенням у зварну ванну частинок модифікаторів на ПрАТ НКМЗ.

Висновки до Розділу 6

1. Встановлено, що модифікування металу зварного шву порошковим дротом з частинками Al_2O_3 призводить до підвищення показників міцності. Для сталі А514Н на 20 % у порівнянні із зварювальним дротом Св-08Г2С.
2. Встановлено, що модифікування металу зварного шву порошковим дротом з частинками TiO_2 , Al_2O_3 призводить до підвищення показників пластичності та ударної в'язкості. Для сталі А514Н на 50 % у порівнянні із зварювальним дротом Св-08Г2С.
3. Модифікування металу зварного шва за рахунок введення порошкового дроту з частинками модифікаторами являється перспективним технологічним прийомом, що може бути застосований на реальному промисловому виробництві при зварюванні ВМНЛ сталей.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що при модифікуванні металу зварного шву сталі 14ХГНДЦ порошковим дротом Св-08 частинки модифікаторів розчиняються в рідкому металі зварювальної ванни і виділяються у вигляді окремих неметалевих включень і фазових виділень; а також формують навколо неметалевих включень області збагачені елементами модифікатора, укрупнюючи неметалеві включення і змінюючи їх морфологію.
2. Розроблена методика оцінки параметрів кінетики перетворення (величини максимальної інтенсивності, температури максимальної інтенсивності та об'ємного ефекту перетворення) дозволяє встановити відмінності у впливі різного типу модифікаторів на кінетику фазового перетворення металу шва ВМНЛ сталей.
3. Встановлено, що температура максимальної інтенсивності перетворення може служити універсальним параметром, що характеризує зміну температури перетворення при модифікуванні металу зварних швів ВМНЛ сталей.
4. Встановлено, що зміна кінетики фазового перетворення металу зварного шва при модифікуванні дисперсними частками обумовлена комплексним внеском таких факторів як: зміна складу твердого розчину внаслідок розчинення частинок модифікаторів; наявність екзогенних неметалевих включень і фазових виділень, пересичення твердого розчину внаслідок розчинення частинок; зміна морфології ендогенних неметалевих включень.
5. Встановлено, що карбідні модифікатори впливають на кінетику перетворення і формування вторинної кристалічної структури за рахунок їх розчинення і зміни хімічного складу металу, а оксидні і титановмістних модифікатори розчиняються і виділяються на поверхні неметалевих включень у вигляді екзогенних неметалевих включень і фазових виділень, які впливають на структуроутворення і механічні властивості модифікованого металу зварного шва.

6. Встановлено, що при модифікуванні титановмістними частинками, формуються нові неметалеві включення, що утворюються всередині зерен металу шва з високою щільністю дислокацій ($10^{-10} \dots 10^{-11} \text{ см}^{-2}$) навколо включень, що негативно позначається на показниках пластичності металу зварного з'єднання.
7. Встановлено, що оксидні модифікатори оказують комплексний вплив на структуроутворення і можуть бути рекомендовані для промислового використання. На основі отриманих результатів було сформовано ряд за ступенем впливу модифікаторів на міцність (зростання) і пластичні (зниження) властивості металу швів: ZrO_2 — MgO — TiO_2 — Al_2O_3 . Встановлено, що для підвищення пластичності і ударної в'язкості слід рекомендувати модифікування порошками ZrO_2 , а для підвищення міцності - Al_2O_3 .
8. У результаті дослідно-промислової перевірки результатів роботи на ПрАТ НКМЗ встановлено, що модифікування металу зварного шва шляхом введення порошкового дроту з дисперсними частками оксидних сполук є перспективним технологічним прийомом підвищення механічних властивостей металу зварних швів ВМНЛ сталей, який може бути застосований в умовах промислового виробництва.

Використана література

1. Rashid M.S. High-strength, low-alloy steels. *Science*. 1980. Vol. 208. P. 862–869.
2. Davis J. R. *Alloying: Understanding the Basics*. Materials Park, Ohio: ASM International. 2001. 647 p.
3. Morrison, W.B. Microalloy steels – the beginning. *Materials Science and Technology*. 2009. Vol. 25. P. 1066–1073.
4. Hever M., Schröter F. Modern steel – High performance material for high performance bridges. *5th International Symposium on Steel Bridges*, Barcelona, March 5-7, 2003. ECCS, Brussels, Belgium, 2003. P. 80–91.
5. Billingham J.J., Sharp V., Spurrier J., Kilgallon P.J. Review of the performance of high strength steels used offshore. UK: Health and Safety Executive, 2003. 117 p.
6. Adamczyk J. Manufacturing of mass-scale products from structural microalloyed steels in integrated production lines. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2007. Vol. 20, Iss. 1–2. P. 399–402.
7. Kim N.J. The physical metallurgy of HSLA linepipe steels: A Review. *Journal Of Metals*. 1983. Vol. 35. P. 21–27.
8. Skobir D. A. High-strength low-alloy (HSLA) steels. *Materials and technology*. 2011. Vol. 45, No. 4. P. 295–301.
9. McElroy R.J., Szkopiak Z.C. Dislocation-Substructure-Strengthening and Mechanical-Thermal Treatment of Metals. *Journal of International Metallurgical Reviews*. 1972. Vol. 17, No. 1. P. 175–202.
10. Majta J., Muszka K., Doniee K., Svetlichnyy D. Mapping the dislocation strengthening in rheological model of bcc ultrafine-grained structures. X International Conference on Computational Plasticity Fundamentals and Applications: *COMPLAS 2009*. Barcelona, Spain, September 02-04, 2009. CIMNE, Barcelona, Spain, 2009. P. 271–274.
11. Ogawa T., Maruyama N., Sugiura N., Yoshinaga N. Incomplete Recrystallization and Subsequent Microstructural Evolution during Intercritical

- Annealing in Cold-rolled Low Carbon Steels. *ISIJ International*. 2010. Vol. 50, No. 3. P. 469–475.
12. Siweck T. Modelling of Microstructure Evolution during Recrystallization Controlled Rolling. *ISIJ International*. 1992. Vol. 32, No. 3. P. 368–376.
 13. Pettifor M.J. Technology: driving steel forward. *SteelWorld*. 2002. Vol. 7. P. 11–19.
 14. Tisza M. 2001. Physical Metallurgy for Engineers. Materials Park, Ohio: ASM International, 2001. 402 p.
 15. Головкин В.В., Костин В.А., Жуков В.В., Прибытько И.А. Влияние легирования марганцем и титаном на особенности распада аустенита в металле низколегированных швов. *Вестн. ЧГТУ*. 2010. № 45. С. 125–133.
 16. DeArdo A.J. Multi-phase Microstructures and Their Properties in High Strength Low Carbon Steels. *ISIJ International*. 1995. Vol. 35. P. 946–954.
 17. Melo M.C., Jose V.J., Giovani R.E., de Paula M.G., Goncalves C.J.R. Evaluation of the ductile-to-brittle transition temperature in steel low carbon. *INAC 2009: International nuclear atlantic conference*, Rio de Janeiro, 27 Sep – 2 Oct, 2009. ABEN, Rio de Janeiro, 2009. 648 p.
 18. Колесов С.Н., Колесов И.С. Материаловедение и технология конструкционных материалов. Учебник. – 2-е изд., перераб. и дополн. Москва: Высш. шк., 2007. 535 с.
 19. Худяков М.А. Материаловедение. Уфа: Издательство Уфимского государственного нефтяного технического университета, 2006. 196 с.
 20. Материаловедение: Учебник для высших технических учебных заведений. 2-е изд., испр. и доп. / ред. Арзамасов Б.Н. Москва: Машиностроение, 1986. 384 с.
 21. Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И. Материаловедение. Санкт-Петербург: Химиздат, 2017. 783 с.
 22. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение. 2-е издание. Москва: "Машиностроение", 1980. 493 с.

23. Головки В.В., Григоренко Г.М., Костин В.А., Васильев В.Г., Жуков В.В. Влияние формирования низкотемпературных морфологических форм феррита в микроструктуре сварных швов на их механические свойства. *Збірник наукових праць НУК*. 2010. №4. С.49–57.
24. Park J.H., Kweon Y.G., Kim H.J., Kim I.B. The Effects of Alloying Elements on Thermal Fatigue and Thermal Shock Resistance of the HSLA Cast Steels. *ISIJ International*. 2000. Vol. 40, No. 11. P.1164–1169.
25. Terasaki H., Yamada T., Komizo Y. Analysis of Inclusion Core under the Weld Pool of High Strength and Low Alloy Steel. *ISIJ International*. 2008. Vol. 48, No. 12. P. 1752–1757.
26. Васильев А.А., Соколов Д.Ф., Колбасников Н.Г., Соколов С.Ф. Моделирование $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения в сталях. *Физика твердого тела*. 2012. Т. 54, вып. 8. С. 1565–1574.
27. Baker T.N. Processes, microstructure and properties of vanadium microalloyed steels. *Materials Science and Technology*. 2009. Vol. 25, No. 9. P. 1083–1107.
28. Hashimoto S., Nakamura M. Effects of Microalloying Elements on Mechanical Properties of Reinforcing Bars. *ISIJ International*. 2006. Vol. 46, No. 10. P. 1510–1515.
29. Головки В.В., Григоренко Г.М., Костин В.А. Влияние нановключений на формирование структуры металла швов ферритно-бейнитных сталей. *Збірник наукових праць НУК*. 2011. №4. С. 8–16.
30. Yuan X., Liu Z., Jiao S., Liu X., Wang G. Effects of Nano Precipitates in Austenite on Ferrite Transformation Start Temperature during Continuous Cooling in Nb–Ti Micro-alloyed Steels. *ISIJ International*. 2007. Vol. 47, No. 11. P. 1658–1665.
31. Гольдштейн Я.Е., Мизин В.Г. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. Москва: Металлургия, 1986. 272 с.
32. Калинин Н.А., Шумилов А.А., Билоник И.М. Анализ возможности применения ультрадисперсных частиц для модифицирования металла при

- электрошлаковой наплавке порошковым электродом. *Металургія: Збірник наукових праць*. 2012. № 1, вип. 26. С. 35–42.
33. 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.
34. Сабуров В.П., Еремин Е.Н., Черепанов А.Н., Миннеханов Г.Н. Модифицирование сталей и сплавов дисперсными инокуляторами. Омск: ОмГТУ, 2002. 211 с.
35. Троцан А.И., Каверинский В.В., Бродецкий И.Л., Карликова Я.П. Модифицирование расплава дисперсными частицами с учетом их разброса по размерам. *Вісник ПДТУ. Серія: Технічні науки*. 2011. № 22. С. 144–150.
36. Shash A.M., El-Fawkhry K., Rahman Sh.A.A.E., Elmahallawi I.S., Mattar T. Improvement of Mechanical Properties and Structure Modifications of Low Carbon Steel by Inoculations with Nano-Size Silicon Nitride. *Journal of Nano Research*. 2017. Vol. 47. P. 24–32.
37. Григоренко Г.М., Костин В.А., Головко В.В., Жуков В.В., Зубер Т.А. Влияние нанопорошковых инокуляторов на структуру и свойства литого металла высокопрочных низколегированных сталей. *Современная электрометаллургия*. 2015. № 2. С. 32–41.
38. Grigorenko G.M., Kostin V.A., Golovko V.W., Zukov V.W. Effect of Nanoparticles on the Structure and Properties of Welds Made of High Strength Low-Alloy Steels. *Biuletyn Instytutu Spawalnictwa*. 2016. Vol. 6. P. 65–69.
39. Рыбаков А.А., Филипчук Т.Н., Костин В.А., Жуков В.В. Влияние химического состава микролегированной стали и скорости охлаждения металла ЗТВ сварных соединений труб на его структуру и ударную вязкость. *Автоматическая сварка*. 2013. № 9. С.10–18.
40. Головко В.В., Походня И.К. Влияние неметаллических включений на формирование структуры металла сварных швов высокопрочных низколегированных сталей. *Автоматическая сварка*. 2013. № 6. С. 3–11.

41. Bhadeshia H.K.D.H. *Bainite in Steels – Transformation, Microstructure and Properties (Second Edition)*. London: Institute of Materials Communication Ltd, 2001. 454 p.
42. Hrivnak I. Weldability of modern steel materials. *ISIJ International*. 1995. Vol. 35, No. 10. P. 1148–1156.
43. DeArdo A., Hua J.M.J., Cho K.G., Garcia G.I. On strength of microalloyed steels: an interpretive review. *Materials Science and Technology*. 2009. Vol. 25. P. 1074–1082.
44. Hulka K. The Role of Niobium in Low Carbon Bainitic HSLA Steel. *Proceedings of the 1st International Conference on Super High Strength Steels*, Rome, Italy, November 2-4, 2005. AIM, Milan, 2005. 672 p.
45. Krauss G., Thompson S.W. Ferritic Microstructures in Continuously Cooled Low- and Ultralow-carbon Steels. *ISIJ international*. 1995. Vol. 35, No 8. P. 937–945.
46. Лебедев В.А., Яровицын А.В., Новиков С.В. Способы формирования игольчатого феррита в металле наплавленного валика (краткий анализ). *Вісник ПДТУ. Серія: Технічні науки*. 2016. № 32. С. 113–117.
47. Большаков В.І. Игольчатый феррит. *Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури*. 2015. № 9. С. 10–15.
48. Schastlivtsev V.M., Tabatchikova T.I., Yakovleva I.L., Klyueva S.Yu., Kruglova A.A., Khlusova E.I., Orlov V.V. Effect of austenite-decomposition temperature on bainite morphology and properties of low-carbon steel after thermomechanical treatment. *The Physics of Metals and Metallography*. 2013. Vol. 114, No. 5. P. 419–429.
49. Thewlis G. Classification and quantification of microstructures in steels. *Materials Science and Technology*. 2004. Vol. 20, No. 2. P. 143–160.
50. Cizek P.B., Wynne P., Davies C.H.J., Muddle B.C. Effect of Composition and Austenite Deformation on the Transformation Characteristics of Low-Carbon and Ultralow-Carbon Microalloyed Steels. *Metallurgical and Materials*

- Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 2002. Vol. 33A, No. 5. P. 1331–1349.
51. Yang J.R., Bhadeshia H.K.D.H. Thermodynamics of the acicular ferrite transformation in weld metals. *Advances in welding science and technology: proceedings of an International Conference on Trends in Welding Research*, Gatlinburg, Tennessee, USA, May 18-22, 1986. ASM International, Materials Park, Ohio, 1986. 838 p.
 52. Rees G.I., Bhadeshia H.K.D.H. Thermodynamics of Acicular Ferrite Formation. *Materials Science and Technology*. 1994. Vol. 10, No. 5. P. 353–358.
 53. Strangwood M., Bhadeshia H.K.D.H. The Mechanism of Acicular Ferrite Formation in Steel Weld Deposits. *Advances in the Science and Technology of Welding* / Ed. by S. A. David, Metals Park, Ohio, USA: ASM International, 1987. P. 187–191.
 54. Григоренко Г.М., Головки В.В., Костин В.А., Грабин В.Ф. Влияние микроструктурных факторов на склонность к хрупкому разрушению сварных швов с ультранизким содержанием углерода. *Автоматическая сварка*. 2005. № 2. С. 3–11.
 55. Головки В.В., Костин В.А., Григоренко Г.М. Особенности влияния комплексного легирования на формирование структуры и механические свойства сварных швов низколегированных высокопрочных сталей. *Автоматическая сварка*. 2011. № 7. С. 13–20.
 56. Zhang T., Li Z., Young F., Kim H.J., Li H., Jing H., Tillmann W. Global progress on welding consumables for HSLA steel (Review). *ISIJ International*. 2014. Vol. 54, No. 7. P. 1472–1484.
 57. Головки В.В. Агломерированные флюсы в отечественном сварочном производстве (Обзор). *Автоматическая сварка*. 2012. № 2. С. 38–41.
 58. Головки В.В., Степанюк С.Н., Ермоленко Д.Ю. Роль сварочного флюса в формировании металла шва при дуговой сварке низколегированных высокопрочных сталей. *Автоматическая сварка*. 2014. № 6–7. С.65–68.

59. Головки В.В., Григоренко Г.М., Костин В.А. Влияние измельчения ферритных зерен низкотемпературной морфологии в структуре металла сварных швов на их механические свойства. *Збірник наукових праць НУК*. 2010. № 5. С. 40–48.
60. Костин В. А. Комплексная оценка влияния содержания марганца и титана на структуру и свойства сварных швов низколегированных сталей. *Вісник ПДТУ. Серія: Технічні науки*. 2008. № 18. С. 198–202.
61. Григоренко Г.М., Костин В.А. Прогнозирование температур фазовых превращений в высокопрочных низколегированных сталях. *Современная электрометаллургия*. 2013. № 1. С. 33–39.
62. Костин В. А., Григоренко Г. М., Жуков В.В., Филипчук Т.Н. Физическое моделирование структурных превращений в металле зоны термического влияния трубных сталей с ферритобейнитной структурой. *Збірник наукових праць НУК*. 2011. № 3. С. 36–44.
63. Григоренко Г.М., Костин В.А., Орловский В.Ю. Современные возможности моделирования превращений аустенита в сварных швах низколегированных сталей. *Автоматическая сварка*. 2008. № 3. С. 31–34.
64. Hiroki G., Kenichi M., Kazuaki T. Effect of Cooling rate on oxide precipitation during solidification of low carbon steels. *ISIJ International*. 1994. Vol. 34, No. 5. P. 414–419.
65. Hiroki G., Kenichi M., Kazuaki T. Effect of oxygen content on size distribution of oxides in steel. *ISIJ International*. 1995. Vol. 35, No. 3. P. 286–291.
66. Кузнецов В.Д., Степанов Д.В. Структура и свойства металла сварного шва, модифицированного нано оксидами. *Автоматическая сварка*. 2015. № 11. С. 19–24.
67. Кузнецов В.Д., Смирнов І.В., Степанов Д.В., Шаповалов К.П. Вплив модифікування наночастинками оксидів на структуроутворення зварних швів низьколегованих сталей. *Міжвузів. зб. «Наукові нотатки»*. 2013. Вип. 41(2) С. 61–68.

68. Комшуков В.П., Черепанов А.Н., Протопопов Е.В., Фойгт Д.Б., Ганзер Л.А. Исследование модифицирования металла нанопорошковыми инокуляторами в кристаллизаторе сортовой машины непрерывного литья заготовок. Теоретическое обоснование. *Известия высших учебных заведений. Чёрная металлургия*. 2008. № 8. С. 10–11.
69. Рудской А.И. Нанотехнологии в металлургии. Санкт-Петербург: Наука, 2007. 185 с.
70. Титов В.В., Троцан А.Н., Арнаутов А.С. Влияние ультрадисперсных модификаторов на эксплуатационные свойства чугунных изложниц. *Вісник ПДТУ*. 2009. № 19. С. 87–90.
71. Троцан А.И., Каверинский В.В., Бродецкий И.Л., Воронич В.А. Модифицирование алюминиевого сплава дисперсным порошком Al_2O_3 . *Вісник Приазовського державного технічного університету*. 2013. № 26. С. 116–120.
72. Chen C.X., Xue H., Peng H., Yan L., Zhi L., Wang S. Inclusions and Microstructure of Steel Weld Deposits with Nanosize Titanium Oxide Addition. *Journal of Nanomaterials*. 2014. P. 10–17.
73. Pal T., Maity U. Effect of Nano Size TiO_2 Particles on Mechanical Properties of AWS E 11018M Type Electrode. *Materials Sciences and Applications*. 2011. Vol. 2, No. 9. P. 1285–1292.
74. Кузнецов В.Д., Смирнов И.В., Шаповалов К.П. Влияние нанодобавок на структуру и свойства металла швов при сварке высокопрочных низколегированных сталей. *Прогресивні технології і системи машинобудування*. 2013. № 1, вип. 46. С.143–150.
75. Ермоленко Д.Ю., Головки В.В. Численное моделирование и прогнозирование микроструктуры металла сварных швов при сварке высокопрочных сталей (Обзор). *Автоматическая сварка*. 2014. № 3. С. 3–12.
76. Ермоленко Д.Ю., Игнатенко А.В., Головки В.В. Прямое численное моделирование формирования дендритной структуры металла шва с

- дисперсными тугоплавкими инокуляторами. *Автоматическая сварка*. 2016. № 12. С. 15–22.
77. Ермоленко Д.Ю., Головки В.В. Расчетная и экспериментальная оценка формирования первичной структуры металла шва с тугоплавкими инокулянтами. *Автоматическая сварка*. 2017. № 1. С. 14–18.
78. Троцан А.І., Каверинський В.В., Бродецький І.Л. Визначення оптимальних вихідних розміру і маси часток модифікатора методом скінчених різностей. *Металознавство та обробка металів*. 2011. № 2. С. 54–57.
79. Троцан А.И., Каверинский В.В., Бродецкий И.Л., Крейденко Ф.С. Моделирование процесса растворения ультрадисперсных порошков для определения их оптимальных размеров при регулируемой кристаллизации расплава. *Вісник ПДТУ*. 2010. № 20. С. 61–66.
80. Троцан А.И., Каверинский В.В., Бродецкий И.Л., Карликова Я.П. Влияние распределения и размеров частиц модификатора на эффективность его действия в расплаве. *Вісник ПДТУ*. 2011. № 23. С. 131–138.
81. Костин В.А., Григоренко Г.М., Жуков В.В. Модифицирование структуры сварных швов высокопрочных низколегированных сталей наночастицами тугоплавких металлов. *Строительство. Материаловедение. Машиностроение. Серия: Стародубовские чтения*. 2016. № 90. С. 93–98.
82. Григоренко Г.М., Костин В.А., Головки В.В., Жуков В.В. Влияние наночастиц модификаторов на кинетику превращения в металле сварных швов высокопрочных низколегированных сталей. *Доповіді Національної академії наук України*. 2016. № 7. С. 70–77.
83. Богомолова Н.А. Практическая металлография: Учебник для техн. училищ. – 2-е изд., испр. Москва: Высш. школа, 1982. 272 с.
84. Панов А.Г. Исследование микроструктуры методами автоматического анализа изображения ImageExpert Pro 3 и ImageExpert Sample 2: Методические указания к выполнению лабораторной работы по курсу "Методы исследования материалов и процессов." Наб.Челны: ИНЭКА, 2009. 63 с.

85. Томас Г. Электронная микроскопия металлов. Москва: Иностранная литература, 1963. 352 с.
86. Харш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. Москва: Мир, 1968. 574 с.
87. Мала гірнича енциклопедія: у 3 т. / ред. Білецький В.С. Донецьк: Східний видавничий дім, 2009. Т. 3. 644 с.
88. Черепин В.Т. Экспериментальная техника в физическом металловедении. Киев: Техника, 1968. 280 с.
89. Гуляев А.П. Металловедение. Учебник для вузов. 6-е изд., перераб. и доп. Москва: Металлургия, 1986. 544 с.
90. Селиванова О.В., Полухина О.Н., Хотинков В.А., Фарбер В.М. Современные методы исследования полиморфных превращений в сталях: учебное пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. 60 с.
91. Теплухина И.В., Голод В.М., Цветков А.С. Построение диаграмм распада переохлажденного аустенита в стали на основе численного анализа результатов дилатометрических испытаний. *Письма о материалах*. 2018. Т.8, №1. С. 37–41.
92. Motyčka P., Kövér M. Evaluation methods of dilatometer curves of phase transformations. *COMAT 2012: 2nd International Conference on Recent Trends in Structural Materials*, Plzeň, Czech Republic, EU, November 21-22, 2012. TANGER Ltd., Ostrava, Czech Republic, EU, 2012. P. 2–8.
93. Гладштейн Л.И., Риваненок Т.Н., Христов А.В.. Дилатометрический анализ кинетики полиморфного превращения при нагреве стали. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2008. № 6, Т. 74. С. 36–39.
94. Журавлёв Л.Г., Филатов В.И. Физические методы исследования металлов и сплавов: Учебное пособие для студентов металлургических специальностей. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. 157 с.
95. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. Москва: Наука, 1974. 293 с.

96. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела (в двух томах). Учеб. пособие. Москва: Мир, 1979. Т.2. 458 с.
97. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. Часть 2. Москва: МГУ, 1966. 434 с.
98. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. Москва: Наука, 1978. 792 с.
99. Физическая энциклопедия: в 5 т. Стробоскопические приборы – Яркость. / Гл. ред. Прохоров А.М. Москва: Большая рос. энцикл., Т.5. 1998. 687 с.
100. Єрмоленко Д. Ю. Модифікування дендритної структури металу зварних швів високоміцних низьколегованих сталей дисперсними инокуляторами: дис. канд. техн. наук: 05.03.06 / Ін-т електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України. Київ, 2017. 196 с.
101. Edwards A. L. The Correlation Coefficient. Ch. 4. *Freeman W. H. An Introduction to Linear Regression and Correlation*. San Francisco, CA: 1976. P. 33–46.
102. Yurioka N. Comparison of preheat predictive methods. *Welding in the World*. 2004. Vol. 48. P. 21–27.