



# МОДИФИЦИРОВАНИЕ, РАФИНИРОВАНИЕ И ЛЕГИРОВАНИЕ ИТТРИЕМ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К СВАРКЕ СТАЛЕЙ

Н. Г. ЕФИМЕНКО, канд. техн. наук. (Укр. инж.-педагог. акад., г. Харьков)

С использованием современных методик обосновывается рафинирующее, модифицирующее и легирующее влияние иттрия в литой стали 30. Уточняется механизм влияния иттрия на хладостойкость перлитных сталей и их сварных соединений.

*Ключевые слова:* редкоземельные металлы, модифицирование, легирование, рафинирование, сталь, хладостойкость, внутреннее трение решетки, дислокации, субструктура, мёссбауэровские спектры, период решетки

Общепризнанным является тот факт, что введение в состав железоуглеродистых сплавов, в том числе и сварочных материалов, микродобавок редкоземельных металлов (РЗМ) повышает сопротивление последних переходу в хрупкое состояние, снижает критическую температуру хрупкости [1, 2]. Однако нет единого мнения относительно природы воздействия РЗМ на физико-механические свойства стали, в частности, на металл сварных швов. В ряде публикаций утверждается, что основным фактором улучшения служебных свойств металла является модифицирующее воздействие РЗМ, обеспечивающее гетерогенную кристаллизацию из расплава [3, 4]. Вместе с тем мелкозернистую структуру можно получить введением в состав стали других известных модификаторов, в частности, нитридов, карбидов, оксидов, но при этом низкотемпературную вязкость металла существенно повысить не удается.

Низкотемпературное охрупчивание металла тесно связано с дислокационной структурой. Авторы [2], исследуя среднелегированный металл электрошлакового передела, полученный под флюсом, содержащим оксиды РЗМ, обнаружили четкую взаимосвязь пластических характеристик и ударной вязкости с особенностями тонкой структуры, размерами и характером распределения неметаллических включений (НВ). При этом характер разрушения металла под воздействием РЗМ изменился от квазихрупкого до вязкого транскристаллитного.

Причину повышения хладостойкости микролегированных церием низколегированных и низкоуглеродистых сталей авторы [5] объясняют снижением плотности дислокации и уменьшением коэффициента Петча–Холла, характеризующего степень их закрепления. При этом отмечается, что церий не изменяет параметров кристаллической решетки, т. е. не легирует твердый раствор.

На снижение плотности дислокации указывают и авторы [6], исследовавшие высокохромистую сталь, микролегированную РЗМ (церий, лантан, ниобий). Однако они приводят иную схему влияния: взаимодействуя с имеющимися в металле примесями, РЗМ оказывают барьерный эффект и тормозят передвижение дислокации.

Приведенные данные свидетельствуют о противоречивости некоторых положений выдвигаемых гипотез и требуют дополнительных исследований.

Целью работы является комплексная оценка влияния РЗМ на низкотемпературное поведение металла. Результаты исследований позволяют прояснить многие неясные моменты и упростить подходы к проблеме использования РЗМ при сварке сталей. Получение надежных результатов при тонких методиках исследования металла сварных швов затруднено по причине специфики его получения. Для повышения чистоты эксперимента, а также с учетом сходства процессов затвердевания отливок и сварных швов [7, 8] за модель исследований была принята литая сталь 30, близкая по содержанию углерода к углеродистой и низколегированной конструкционной сталям. В качестве микродобавки в сталь вводили иттрий, оказывающий наиболее эффективное влияние на металл сварных швов. Химический состав исследуемых вариантов стали приведен в табл. 1.

На втором этапе исследовали металл швов, выполненных электродами, в качестве стержней которых служил микролегированный литой металл

Химический состав экспериментальных сталей

Условное обозначение стали	Массовая доля элементов, %						
	C	Mn	Si	Al	P	S	Y
1	0,30	0,51	0,25	0,027	0,022	0,033	—
2	0,30	0,52	0,28	0,024	0,022	0,028	0,025
3	0,31	0,52	0,27	0,025	0,022	0,027	0,045
4	0,29	0,53	0,27	0,028	0,011	0,025	0,084
5	0,29	0,52	0,28	0,030	0,018	0,021	0,120
6	0,31	0,52	0,26	0,031	0,020	0,021	0,160
7	0,30	0,53	0,28	0,030	0,020	0,007	0,210
8	0,30	0,52	0,30	0,029	0,016	0,006	0,4
9	0,29	0,52	0,28	0,032	0,018	0,006	1,6



(табл. 1). Результаты этих исследований будут приведены в последующих публикациях, посвященных этому вопросу.

Изменение субструктуры металла под воздействием добавок иттрия изучали с применением метода внутреннего трения (ВТ), позволяющего фиксировать рассеивание энергии механических колебаний [9].

Температурную и амплитудную зависимости ВТ исследовали на релаксметре типа «обратный крутильный маятник» при частоте свободных крутильных колебаний порядка 1 Гц. Измерение осуществляли в продольном магнитном поле напряженностью 24 А/м. Использовали цилиндрические образцы общей длиной 230 и диаметром 8 мм. Длина рабочей части образцов равнялась 50, диаметр — 3 мм.

Структуру металла изучали с помощью оптической и электронной микроскопии. Размер ферритного зерна выявляли методом случайных срезов. Период решетки определяли по линии [310] на рентгенограммах, снятых методом обратной съемки в излучении кобальта. В качестве эталона применяли серебро. Наряду с фотографическим методом была использована запись профиля интерференционных максимумов на установке «Дрон-2» в излучении железа. Запись производили по точкам. Регистрировали линии [211] и [220]. При этом шаг сканирования составлял 0,05°.

Исследования показали, что добавка в сталь иттрия включительно до 0,084 % приводит к снижению фона ВТ (рис. 1, а). Дальнейшее увеличение содержания иттрия повышает фон ВТ (рис. 1, а, кривая 4).

Уменьшение фона ВТ у ОЦК-металлов свидетельствует о формировании стабилизированных структур, что, вероятно, связано с увеличением силы Пайерлса–Набарро (трение решетки) с общим уменьшением количества дислокаций и более сильным их закреплением примесными атомами. Последний фактор может быть следствием как воз-

растания числа узлов закрепления за счет увеличения количества примесных атомов, так и роста энергии связи примесных атомов с дислокациями. По данным авторов [2], в сталях с РЗМ плотность дислокации уменьшается, устраняется их скопление.

Относительно трения решетки известно, что малые количества примесей, растворяющиеся по типу замещения (итрий растворяется в железе по типу замещения), могут заметно влиять на силы связи между атомами железа, повышая или уменьшая барьер Пайерлса–Набарро.

Таким образом, исследования подтверждают, что введение иттрия в сталь приводит к закреплению дислокации. В соответствии с данными работы [9] критическую амплитуду  $\gamma_{кр}$ , характеризующую момент отрыва дислокации от закрепляющих их примесей, вычисляют по формуле

$$\gamma_{кр} = \frac{U}{Gb^3} C_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right),$$

где  $U$  — энергия связи примесных атомов с дислокациями;  $G$  — модуль сдвига;  $b$  — вектор Бюргера;  $C_0$  — средняя концентрация примесей в твердом растворе.

Из формулы следует, что критическая амплитуда линейно зависит от концентрации примесей и экспоненциально от энергии их взаимосвязи с дислокациями. Последний фактор играет основную роль в закреплении дислокации и увеличении энергии их отрыва от закрепляющих их примесей.

О факте закрепления дислокации при микролегировании стали иттрием свидетельствует также уменьшение угла наклона ветви  $\alpha$  амплитудно-зависимого ВТ (рис. 1, а). При этом необходимо отметить, что минимальное значение фона ВТ и  $\text{tg } \alpha$  регистрируются при содержании иттрия 0,084 % — 0,5, а в стали без иттрия, с 0,045 и с 0,16 % иттрия — соответственно 1,48; 0,58 и 0,76.

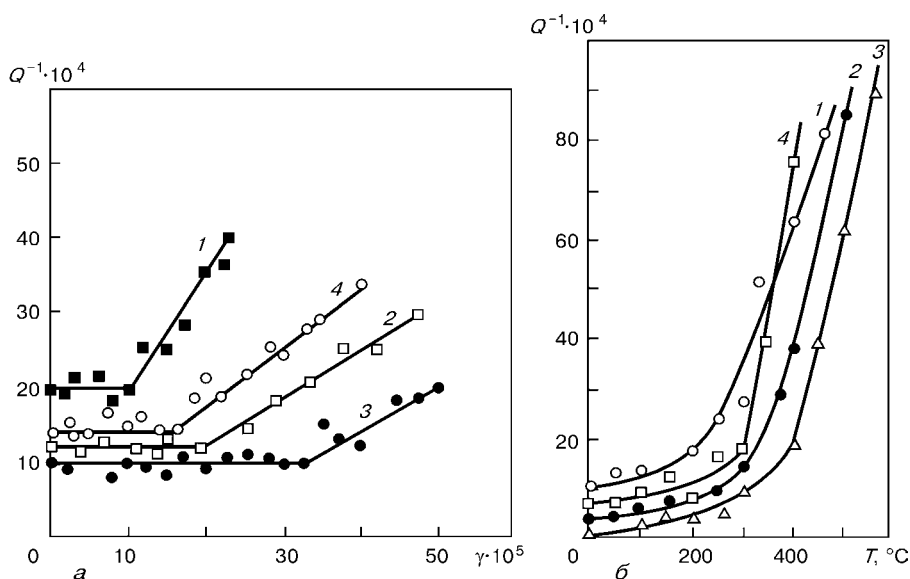


Рис. 1. Амплитудная (а) и температурная (б) зависимости фона внутреннего трения: 1 — сталь без иттрия; 2–4 — с массовой долей иттрия соответственно 0,045, 0,084, 0,16 %

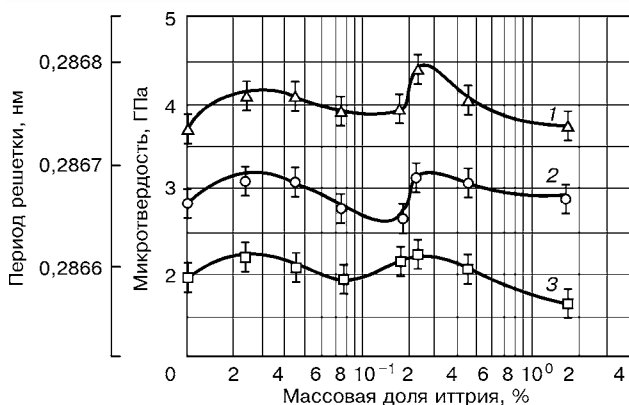


Рис. 2. Изменение периода решетки  $\alpha$ -фазы (1), микротвердости перлита (2) и феррита (3) в зависимости от содержания иттрия в стали

Одним из наиболее чувствительных факторов, характеризующих изменение уровня закрепления дислокаций, является термическая стабильность кристаллической структуры металла. Исследование температурной зависимости фона ВТ сталей с различным содержанием иттрия показало, что самый низкий фон ВТ в данном случае у стали, содержащей 0,084 % Y (см. рис. 1, б, кривая 3). При содержании иттрия в стали до 0,084 % порог термической стабильности возрастает, т. е. происходит повышение температуры начала интенсивного отрыва дислокации. У стали с массовой долей 0,084 % Y эта температура лежит в области 400 °С, тогда как у стали без иттрия этот порог наблюдается в интервале 280...300 °С. Дальнейшее увеличение содержания иттрия (в нашем случае — массовая доля иттрия в стали 0,16 %) приводит к повышению фона ВТ и соответственно к снижению температуры отрыва дислокации (см. рис. 1, б, кривая 4). Из приведенного следует, что при добавке в сталь иттрия до 0,084 % включительно выявлена тенденция повышения стабилизации структуры, а при содержании иттрия 0,084 % обеспечивается ее максимальная стабильность.

К основным факторам, влияющим на увеличение энергии межатомных связей, можно отнести: растворение иттрия в твердом растворе, т. е. при легировании металла; скопление примесных атомов вокруг несовершенств кристаллической решетки. Не исключается эффект рафинирования металла иттрием, приводящий к нейтрализации поверхностно-активных элементов (серы, кислорода, углерода), снижающих энергию межатомных связей. Последний фактор представляет особый интерес, так как в процессе сварки металл шва претерпевает высокотемпературную обработку и входящие в состав металла РЗМ, имея высокую термодинамическую активность, преимущественно расходуются на рафинирование металла.

Добавки в сталь иттрия неоднозначно влияют на изменение периода решетки  $\alpha$ -фазы и микротвердости феррита и перлита (рис. 2). При содержании иттрия примерно до 0,045 % наблюдаются максимумы на кривых. Дальнейшее увеличение иттрия вплоть до 0,16 % вызывает уменьшение указанных параметров, а затем вновь наблюдается рост периода решетки (максимум при 0,21 % Y).

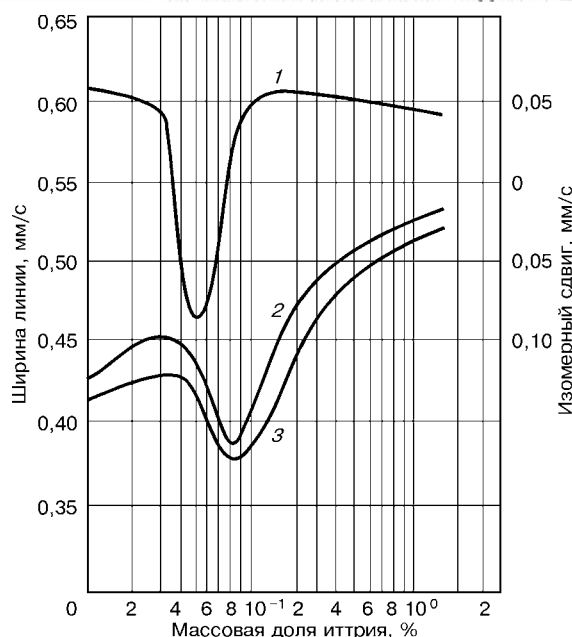


Рис. 3. Изомерный сдвиг (1) и ширина первой (2) и шестой (3) линий спектра поглощения в зависимости от содержания иттрия в сплаве

Такое сложное изменение параметра решетки объясняется одновременным влиянием ряда факторов. По данным ряда авторов, итрий в небольших количествах растворяется в железе, что приводит к росту периода решетки. Параллельно с растворением в железе происходит его взаимодействие с кислородом и другими элементами, обеспечивающее рафинирование стали. В пограничных областях формируются субмикроскопические выделения иттрия с гомофильными примесями, что приводит к обеднению иттрием твердого раствора и соответственно к уменьшению периода решетки (область концентраций 0,045...0,16 %) [10]. Повышение массовой доли иттрия до 0,21 % вновь приводит к росту периода решетки, причем еще большему, чем на начальной стадии. По данным [11], после связывания всех примесей, заполняющих границы зерен, атомы РЗМ вновь растворяются в приграничных зонах.

Изменение периода решетки хорошо коррелирует с ходом кривых микротвердости перлита и феррита (рис. 2, кривые 2, 3). Снижение микротвердости структурных составляющих при массовой доле иттрия более 0,2 % объясняется снижением его содержания в  $\alpha$ -растворе в связи с образованием, как было показано ранее [12], высокоиттриевых фаз, а также уменьшением содержания углерода в феррите в связи с образованием карбидов иттрия в пограничных областях.

Увеличение энергии межатомных и междислокационных связей, т. е. изменение под воздействием РЗМ распределения электронов на внешних оболочках, вносит большой вклад в изменение свойств металла, в частности, в повышение энергии низкотемпературного разрушения. Состояние твердого раствора и карбидной фазы изучали с использованием метода ядерного гамма-резонанса (ЯГР) известного как эффект Мёссбауэра. Для получения спектрограммы использовали в качестве источника

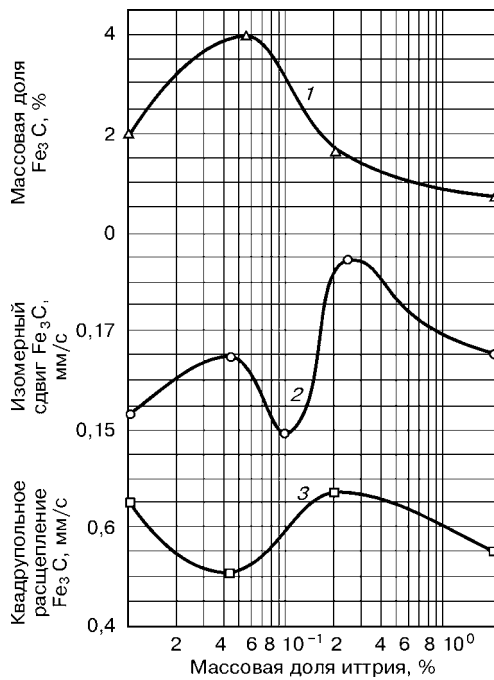


Рис. 4. Количество цементита (1), квадрупольное расщепление (3) и его изомерный сдвиг (2) в зависимости от содержания иттрия в сталях

$\gamma$ -квантов  $^{57}\text{Co}$  в палладии активностью 20 мКи. Анализировали тонкую структуру мёссбауэровских спектров поглощения, позволяющую судить об электронном строении металла; величина квадрупольного расщепления, несущая информацию об образовании химических соединений нестехиометрического состава; изменение ширины и интенсивности линий спектра, связанное с атомным нарушением и количеством анализируемого вещества; изомерный сдвиг, дающий информацию об изменении в локальном химическом окружении излучающих и поглощающих ядер.

Анализ полученных в результате эксперимента мёссбауэровских спектров сталей с различным содержанием иттрия не выявил заметного их отличия. Они представляют собой шесть линий поглощения, соответствующих зеемановскому расщеплению и характерных для  $\alpha$ -железа.

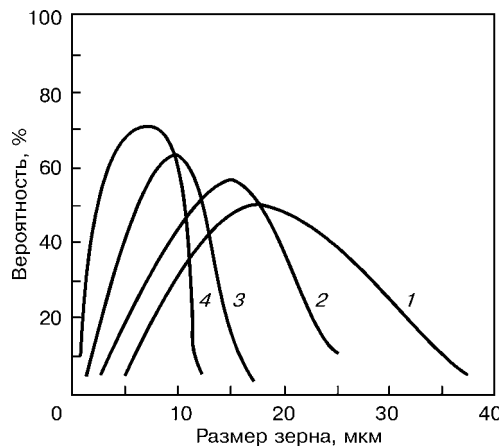


Рис. 5. Распределение зерен по размерам в стали 30: 1 — без иттрия; 2–4 — с массовой долей иттрия соответственно 0,084, 0,21 и 0,4 %

При тщательном анализе зависимости ширины наиболее интенсивных (первой и шестой) линий спектра от содержания иттрия вначале наблюдается их уширение, затем их ширина начинает уменьшаться в области концентраций примерно 0,045... 0,084 % и достигает пика сужения при массовой доле иттрия 0,084... 0,1 % (см. рис. 3). Дальнейшее повышение содержания иттрия приводит к уширению линий.

Исходя из полученных результатов, можно утверждать, что минимальная степень искажения кристаллической решетки обеспечивается при массовой доле в стали иттрия в пределах 0,084 % и связана с рафинированием твердого раствора, изменением энергии взаимодействия примесей внедрения с дислокациями при растворении с данными изменениями ВТ (см. рис. 1). Анализируя ход кривой 1 на рис. 3, необходимо отметить, что при массовой доле иттрия около 0,045 % изомерный сдвиг изменяет знак на противоположный. Такое изменение свидетельствует об уменьшении плотности  $s$ -электронов на резонансном ядре [13] и увеличении количества  $3d$ -электронов в  $\alpha$ -железе, что равнозначно возрастанию степени ковалентности связи [14].

При изучении спектров карбидных осадков, выделенных электролитическим травлением из сталей исходного варианта и содержащих иттрий, выявлено квадрупольное расщепление (рис. 4), значение которого изменяется в зависимости от количества иттрия (рис. 4, кривая 3). Наличие квадрупольного расщепления свидетельствует о несимметричности окружения резонансного ядра железа в цементите.

Снижение квадрупольного расщепления при массовой доле иттрия до 0,045 % является следствием повышения симметрии полей, действующих на резонансное ядро. При концентрации иттрия свыше 0,045 % изменения квадрупольного расщепления обусловлены, по-видимому, начинавшимся образованием соединений иттрия с углеродом и железом. Значительный положительный изомерный сдвиг цементита обусловлен большей плотностью  $s$ -электронов в железе цементита, чем в чистом железе. Корреляция между количеством цементита и изомерным сдвигом свидетельствует

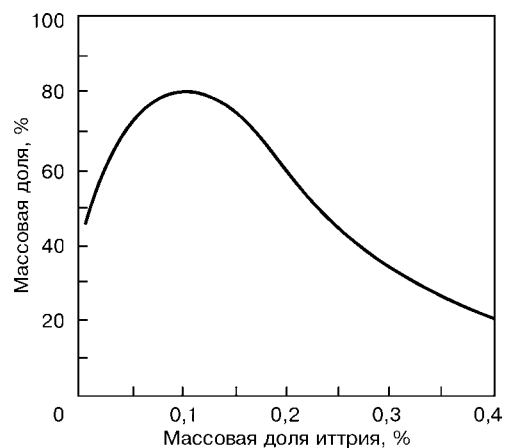


Рис. 6. Изменение количества перлита при введении в стали иттрия

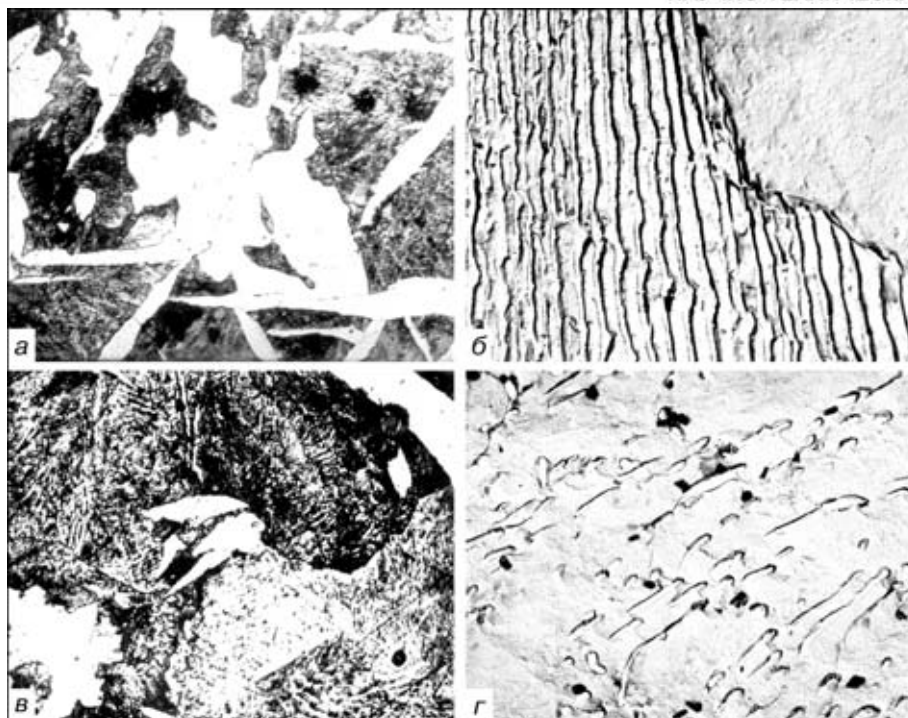


Рис. 7. Строение перлитной составляющей в стали без иттрия (*a* —  $\times 500$ ; *b* —  $\times 10000$ ) и с 0,084 % иттрия (*v* —  $\times 500$ ; *z* —  $\times 10000$ )

об изменениях стехиометрического состава, происходящих под влиянием иттрия.

Введение иттрия оказывает сильное влияние на дисперсность структуры. Наряду с измельчением зерна уменьшается их разброс в размере (рис. 5). Размер зерна в стали без иттрия составляет от 5 до 40 мкм. В стали с массовой долей 0,4 % Y 70 % зерен имеют размер около 6 мкм при разбросе от 2 до 12 мкм. Изменяется и соотношение структурных составляющих — феррита и перлита (рис. 6). Увеличение содержания иттрия до 0,1 % приводит к росту перлитной составляющей, которая при указанной его концентрации достигает 80 %. Дальнейшее увеличение содержания иттрия приводит к уменьшению содержания перлита и повышению феррита. Модифицирующий эффект претерпевает структура стали на микроуровне. Существенно изменяется строение перлита: цементитные пластины теряют ориентировку в пределах перлитной колонии, дробятся, приобретают округлую форму (рис. 7). При массовой доле иттрия, начиная с 0,084 %, перлитные участки приобретают структуру, подобную зернистой. Затем, когда итрий начинает проявлять себя как ферритизатор, перлитные участки становятся пластинчатыми с высокой степенью дисперсности.

Результаты экспериментальных исследований позволяют сделать следующие заключения.

Массовая доля иттрия в стали 0,02 ... 0,045 % влечет за собой рост периода решетки  $\alpha$ -фазы, что указывает на его растворение в твердом растворе. Это приводит к увеличению энергии связи атомов в кристаллической решетке, о чем свидетельствует изменение знака изомерного сдвига, характеризующего возрастание степени ковалентности связи. Отмечается и интенсивный рост перлитной составляющей.

Повышение массовой доли иттрия с 0,045 до 0,084... 0,1 % интенсифицирует процесс рафинирования твердого раствора, приводит к формированию стабилизированной структуры, уменьшению плотности дислокации с одновременным увеличением степени их закрепления примесными атомами, уменьшению периода решетки  $\alpha$ -фазы. Общая доля перлитной составляющей в стали, содержащей 0,084 % Y, достигает 80 % при одновременном сильном модифицировании перлитных колоний и изменении их формы. Происходит уменьшение размеров зерна.

Дальнейший рост массовой доли иттрия до 0,16 % и выше приводит к уменьшению перлитной составляющей до 20... 25 % с одновременным обогащением в пограничных участках фаз, сильно обогащенных иттрием. Указанные изменения коррелируют с результатами исследований ЯГР, по которым повышение квадрупольного расщепления и изомерного сдвига свидетельствует об образовании сложных соединений иттрия с железом и углеродом. Появляется сильный модифицирующий эффект, снижается стабильность структуры, свидетельством чего является возрастание фона ВТ.

Результаты исследований однозначно указывают на сложную зависимость изменения свойств металла от количества вводимого иттрия. Механизм влияния иттрия на металл — легирование, рафинирование, модифицирование — имеют тесную взаимосвязь. Полученные сведения могут служить важным критерием при рассмотрении природы положительного воздействия РЗМ на хладостойкость стали и металла сварных швов.

Таким образом, наряду с модифицирующим и рафинирующим эффектом иттрий в определенных концентрациях оказывает на сталь легирующее влияние, повышает силы межатомных связей в



кристаллической решетке, увеличивает степень закрепления дислокаций при одновременном снижении их плотности, стабилизирует структуру.

1. *Влияние* содержания серы, фосфора и РЗМ на структуру и свойства высокопрочных швов // Л. И. Миходуй, М. Б. Мовчан, И. С. Мельник и др. // Автомат. сварка. — 1990. — № 12. — С. 11–16.
2. *Исследование* структуры среднелегированной Cr–Ni–Mo стали, подвергнутой ЭШП с использованием окислов редкоземельных металлов в качестве компонентов флюса // В. А. Тихонов, Б. Н. Медовар, Л. И. Маркашова и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1985. — № 4. — С. 10–14.
3. *Архаров В. И.* Теория микролегирования сплавов. — М.: Машиностроение, 1975. — 62 с.
4. *Гайдук В. В., Натанов Б. С., Ольшанецкий В. Е.* Влияние состояния межзеренных границ на свойства сплава ЖС, содержащего горофильную примесь // Физика металлов и металловедение. — 1968. — 25, № 5. — С. 853–859.
5. *Применение* РЗМ для создания свариваемых сталей и сплавов с особыми свойствами // Е. И. Рубенчик, В. Я. Глушко, П. П. Мединская и др. // Сплавы редких металлов с особыми физико-химическими свойствами. — М.: Наука, 1975. — С. 156–159.
6. *Микролегирование* литых жаропрочных сталей // М. П. Браун, Н. П. Александрова, Л. Д. Тихоновская, И. Г. Курдюмова. — Киев: Наук. думка, 1974. — 239 с.

7. *Мацуда Ф.* Процесс затвердевания металла и рост кристаллитов при сварке // Есэцу Гаккайси. — 1971. — 40, № 4. — С. 276–296.
8. *Davies G. I., Garland I. G.* Soidification structures and properties of fusion welds // Metallurgical Reviews. — 1975. — 20, P. 83–106.
9. *Кристал М. А., Головин С. А.* Внутреннее трение и структура металлов. — М.: Metallurgy, 1976. — 376 с.
10. *Gluc D. R., Jones C. H., Lloyd H. K. M.* Effect of composition and thermal treatment on the overheating characteristics of low-alloy steel // Metals Technol. — 1975. — 2, № 9. — P. 416–421.
11. *Коваль А. Д., Ольшанецкий В. Е.* О влиянии микроразнообразия редкоземельных металлов на энергию границ зерен никеля // Изв. АН СССР. Металлы. — 1972. — № 1. — С. 124–132.
12. *Влияние* иттрия на температурный интервал кристаллизации углеродистой стали // Н. Г. Ефименко, Ю. А. Степенбоген, Л. К. Дорошенко, В. Г. Васильев // Автомат. сварка. — 1990. — № 10. — С. 45–47.
13. *Жданов Г. С., Ильюшин А. С., Никитина С. В.* Дифракционный и резонансный структурный анализ. — М.: Наука, 1980. — 256 с.
14. *Камера* для проведения элементного анализа на пучках тяжелых заряженных частиц // А. Н. Дедик, О. Н. Ехичев, В. В. Левенец и др. // Вопр. атомной науки и техники. Сер. Общая и ядерная физика. — 1981. — Вып. 2. — С. 48–49.

Current procedures are used to substantiate the refining, modifying and alloying influence of yttrium in cast steel 30. The mechanism of the influence of yttrium on cold resistance of pearlitic steels and their welded joints is determined more precisely.

Поступила в редакцию 22.08.2001

## Вниманию специалистов!



Общество сварщиков Украины  
Украинский аттестационный комитет сварщиков  
Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины  
Межотраслевой учебно-аттестационный центр НТК  
«ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины»

проводят в сентябре 2002 г. в Киеве  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ КОНКУРС

## «Лучший сварщик Украины»

На конкурсе будут определяться лучшие сварщики в следующих номинациях:

- ручная дуговая сварка покрытыми электродами (111);
- дуговая сварка вольфрамовым электродом в инертных газах (141);
- дуговая сварка металлическим электродом в активных газах (135);
- газовая сварка (311).

К участию в национальном конкурсе допускаются победители и лауреаты конкурсов сварщиков, проведенных в регионах Украины.

Оргкомитетом национального конкурса разработано «Положение о национальном конкурсе «Лучший сварщик Украины», с которым можно ознакомиться в региональных отделениях Общества сварщиков Украины.

За дополнительной информацией обращаться в рабочую группу оргкомитета:

**Илюшенко Валентин Михайлович**, исп. директор Общества сварщиков Украины,  
тел.: (044) 227-2466; 227-8759

**Котик Владимир Трофимович**, техн. директор Украинского аттестационного комитета сварщиков, тел.: (044) 441-1741