

- petrochemical equipment operating in hydrogen environments / O.I. Steklov, A.V. Alekseev, O.A. Alexandrov // Welding production. – 1989. – № 5. – P. 1-3. (Rus.)
6. Suslova E.A. Influence of technological factors on the crack susceptibility / E.A. Suslova, V.A. Ignatov, A.S. Zubchenko // Welding production. – 1990. – № 5. – P. 35-36. (Rus.)
  7. Effect of heat input on the corrosion resistance of welded joints of austenitic-ferritic steel type 10H21N5T / Yu.N. Savonov, A.G. Alexandrov, V.I. Ruban, V.P. Loktionov // Welding production. – 1987. – № 7. – P. 9-11. (Rus.)
  8. Welding thermal cycle effect on the structure and properties of economically alloyed steels chromomargantsevonikelevykh / M.A. Khubrikh [et al.] // Welding production. – 1988. – № 10. – P. 19-21. (Rus.)
  9. Ivanova N.V. Cold resistance of HAZ metal of tank constructions welded joints / N.V. Ivanova, V.N. Dykun, V.A. Vinokourov // Welding production. – 1985. – № 11. – P. 15-17. (Rus.)
  10. The new wire for automatic submerged arc welding steel 09G2S without bevel / A.F. Batakshev [et al.] // Welding production. – 1988. – № 1. – P. 23-24. (Rus.)
  11. Finkel V.M. Destruction Physics / V.M. Finkel. – M.: Metallurgy, 1970. – 376 p. (Rus.)

Рецензент: С.С. Самогутин  
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 17.11.2015

УДК 621.791.92:669.018.25

© Патюпкін А.В.\*

### ВПЛИВ МОДИФІКУВАННЯ ІТРИЄМ НА ФОРМУ І КІЛЬКІСТЬ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКРАПЛЕНЬ В АУСТЕНІТНІЙ ВИСОКОЛЕГОВАНІЙ СТАЛІ

*Вивчено вплив ітрію на форму і кількість неметалевих включень в сталі 06Х23Н18М5. Встановлено, що ітрій зв'язує кисень та інші елементи в гетерогенні з'єднання, що призводить до переходу домішок в пасивний стан. Переважно в структурі мають місце оксидні включення, глобули і сульфідні включення, які утворюються в результаті реакцій компонентів сталі з розчиненими в металі киснем, сіркою і азотом. Встановлено, що рафінуючи і модифікуючи аустенітну сталь домішками ітрію, можна корегувати службові властивості наплавленого шару.*

**Ключові слова:** шкідливі домішки, аустенітна високолегована сталь, службові властивості, неметалеві включення, форма і розміри включень, ітрій, рафінування, модифікування, форма і розміри неметалевих включень.

**Патюпкін А.В. Влияние модифицирования иттрием на форму и количество неметаллических включений в аустенитной высоколегированной стали.** Изучено влияние иттрия на форму и количество неметаллических включений в стали 06Х23Н18М5. Установлено, что итрий связывает кислород и другие элементы в гетерогенные соединения, а также приводит к переходу примесей в пассивное состояние. Преимущественно в структуре обнаружены оксидные включения, глобулы и сульфидные включения, образующиеся в результате реакций компонентов стали с растворенными в металле кислородом, серой и азотом. Установлено, что рафинирование и модифицирование аустенитной стали примесями иттрия способствует корректировке служебных свойств наплавленного слоя.

\* канд. техн. наук, доцент, Запорізький національний технічний університет, м. Запоріжжя, [apatupkin@gmail.com](mailto:apatupkin@gmail.com)

**Ключевые слова:** вредные примеси, аустенитная высоколегированная сталь, служебные свойства, неметаллические включения, форма и размеры включений, итерий, рафинирование, модифицирование, форма и размеры неметаллических включений.

**A.V. Patyupkin. Yttrium modifying influence on the shape and amount of nonmetallic inclusions in the austenitic high alloy steel.** *Yttrium influence on the form and amount of non-metallic inclusions in steel 06H23N18M5 was studied. It has been found that yttrium binds oxygen and other elements into heterogeneous compounds, it resulting in the transition of impurities into passive state. Oxide inclusions, sulfide inclusions and globules formed as a result of steel components reactions with oxygen, sulfur and nitrogen dissolved in metal are mostly found in the structure. It was found that by modifying and refining austenitic steels with yttrium service properties of the deposited layer can be adjusted. X-ray diffraction and X-ray spectrum analysis revealed that the modified steel 06H23N18M5 + 0.02% Y has a heterogeneous structure with uniformly distributed inclusions of  $\sigma$ -phase and composite carbides (Fe, Cr, Mo) 23C6. It is possible that Y modification resulted in the appearance of chemically resistant intermetallic  $\sigma$ -phase in these steels, for nucleation was facilitated by increasing the number of crystallization centers as dispersed primary yttrium oxy-sulfide compounds.*

**Keywords:** contaminants, austenitic high alloy steel service properties, nonmetallic inclusions, shape and size of inclusions, yttrium, refining, modification of the shape and size of nonmetallic inclusions.

**Постановка проблеми.** Разом з хімічним складом якості наплавленої сталі, рівень її механічних і службових властивостей визначається вмістом шкідливих домішок, а також хімічною та фізичною неоднорідністю сталі. Істотний вплив на якісні показники сталі надають неметалеві вкраплення. Їх присутність негативно позначається на міцності, пластичності і ударній в'язкості металу, оброблюваності ріжучим інструментом, корозійній стійкості, впливає на схильність до утворення тріщин та інші характеристики сталі [1]. У зв'язку з цим вивчення неметалевих вкраплень є актуальною задачею при виборі матеріалів для відновлення зношуваних поверхонь деталей обладнання титаномagneїсової промисловості та хімічних підприємств, а також підприємств виготовлення кольорових металів, які працюють в умовах кавітаційно-корозійного зношування [2].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Неметалеві вкраплення, які виникають у високолегованих сталях та сплавах, класифікуються за хімічним складом на оксиди, сульфідні, нітриди, фосфіди, карбіди, інтерметаліди, а також часто можна зустріти складні вкраплення, що представляють собою поєднання різних груп [3].

Всі неметалеві вкраплення не є дефектами звичайної або наплавленої сталі, але ж певні поєднання їх характеристик можуть негативно позначитися на властивостях металу. Для оцінки впливу неметалевих вкраплень на властивості металу важливо враховувати як їх хімічний склад і кількість, так і форму, розмір і розташування. Однак невідомо, яка з цих характеристик найбільш небезпечна з точки зору впливу у даному випадку на кавітаційно-корозійну стійкість наплавленої сталі.

Характер впливу вкраплень на властивості металу, в значній мірі, обумовлюється їх хімічним складом. Найбільш небезпечними і поширеними вкрапленнями в сталях є оксиди і сульфідні [4].

Істотний вплив на службові властивості наплавленої сталі надає форма вкраплень [4]. Найменш шкідливими вважаються вкраплення глобулярної форми. Небезпечними є вкраплення з гострими гранями, вкраплення у вигляді плівок і т.і. Сталь, що містить такі вкраплення, руйнується набагато раніше сталі з глобулярними вкрапленнями. Крім цього, слід зазначити, що важливим фактором при вивченні впливу неметалевих вкраплень на властивості сталі є також їх кількість. Однак, оцінюючи вплив певної кількості вкраплень на властивості металу, не можна не враховувати характер їх розподілу. Неоднорідний розподіл вкраплень викликає змінення макроструктури металу на окремих ділянках, що виявляється в зміні фізичних і механічних властивостей сталі. Найкращим варіантом є рівномірний розподіл неметалевих вкраплень в

об'ємі металу. Крім того, багато дослідників при оцінці впливу вкраплень на механічні властивості сталі вважають визначальним чинником їх розмір.

Проблема виникнення неметалевих вкраплень виникає на багатьох стадіях технологічного процесу виготовлення сталевих конструкцій, на виробництві зварних конструкцій і при відновленні зношених поверхонь деталей методом дугового наплавлення. Як правило, у всіх зварних швах та в наплавленому шарі є неметалеві вкраплення. Їх кількість, склад, форма, розмір і розподіл можуть значною мірою вплинути на механічні та службові властивості. Незважаючи на те, що наплавлені шари незручні для вивчення неметалевих вкраплень внаслідок малого об'єму зварювальної ванни [5], цьому питанню присвячено багато робіт. Однак більшість з них надає лише кінцеві дані процесу: описується склад і форма вкраплень, їх розподіл і т.і. Такі основоположні питання, як кінетика зародження, укрупнення і видалення вкраплень, в основному, не розглядаються. У той же час вивчення цих питань дозволяє знижувати утворення неметалевих вкраплень наплавленої сталі або отримувати такі вкраплення, які найменшою мірою впливали б на якість поверхневого шару.

Форми і розміри вкраплень в металі шва залежать від часу кристалізації зварювальної ванни і температури їх плавлення, яка, в свою чергу, визначається хімічним складом вкраплень. Склад неметалевих вкраплень залежить від способу наплавлення і застосованих зварювальних матеріалів.

**Метою даної роботи** є дослідження впливу ітрію на форму і кількість неметалевих вкраплень в аустенітній сталі 06X23H18M5 і, відповідно, на її службові характеристики.

**Виклад основного матеріалу.** У разі застосування ручного дугового зварювання необхідно найбільшу увагу приділяти використовуваним матеріалам (покриті електроди), так як від типу електродів залежать металургійні процеси, що відбуваються у зварювальній ванні, а також вірогідність утворення тих чи інших типів вкраплень.

На практиці для того, щоб звести до мінімуму шкідливий вплив неметалевих вкраплень на наплавлений шар, необхідно в першу чергу правильно підібрати електроди. Цим будуть визначатися металургійні процеси, що відбуваються в зварювальній ванні під час наплавлення. Від цього буде залежати те, які самі вкраплення будуть утворюватися, чи будуть вони об'єднуватися один з одним, чи можливо їх видалення з об'єму зварювальної ванни.

Зразки виконували для комплексу випробувань: для кавітаційних і кавітаційно-корозійних випробувань, металографії, петрографії, електронної мікроскопії, для дослідження механічних властивостей шляхом наплавлення в мідний кристалізатор з водяним охолодженням на наступних режимах: постійний струм зворотної полярності,  $\varnothing_{ел} = 4$  мм,  $I_{зв} = 110-120$  А,  $U_{д} = 24-26$  В. При подальшій механічній обробці отримували зразки розміром  $10 \times 10 \times 24$  мм, що пройшли випробування на ударну в'язкість (вихідний розмір до механічних випробувань -  $10 \times 10 \times 55$  мм), обробляли до чистоти поверхні 0.8 $\sqrt{}$  (обробці піддавали три робочі поверхні).

В якості стрижнів досліджуваних електродів для виготовлення зразків використовували стандартні електроди (без покриття) ОЗЛ-6 (ГОСТ 9466-75 і 10052-75). Обмазку електродів наносили методом опресування на верстаті кафедри «Обладнання та технологія зварювального виробництва» Запорізького національного технічного університету. До складу шихти (стандартна шихтовка) вводили додатково Cr, Ni, Mo, а в якості модифікатора – алюмоїттрий (табл.).

Таблиця

Вміст компонентів шихти зварювальних електродів

Серія зразків	Вміст компонентів, ваг. % (чисельник), г (знаменник)							
	CaO	CaF <sub>2</sub>	Cr (мет.)	Ni (ел.)	FeMo	AlY	Слюда	Разом
4	$\frac{42}{168}$	$\frac{31,8}{127,2}$	$\frac{8}{32}$	$\frac{6}{24}$	$\frac{10,5}{42}$	---	$\frac{1}{4}$	$\frac{100}{400}$
5	$\frac{42}{168}$	$\frac{31,7}{126,8}$	$\frac{8}{32}$	$\frac{6}{24}$	$\frac{10,5}{42}$	$\frac{0,8}{3,2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{100}{400}$

Зразки наплавленого металу для металографічних і петрографічних досліджень шліфували до чистоти поверхні, травили електролітичним і вакуумним способом.

Слід зазначити, що однією з позитивних сторін модифікування зварювальних матеріалів ітрієм є його рафінуюча здатність. Тому для оцінки впливу ітрію на коагуляцію і характер розподілу неметалевих вкраплень визначали забрудненість наплавленої аустенітної високолегованої сталі металографічним методом П згідно з ГОСТ 1778-70 (підррахунком кількості та об'ємного відсотка вкраплень). Була проведена якісна оцінка вкраплень, що найчастіше зустрічаються в досліджуваних зразках, що дозволяє встановити їх типи для оцінки забрудненості сталі. Критерієм оцінки забрудненості є середнє арифметичне значення об'ємного відсотка кожного шліфа і кількість вкраплень певних груп на площі 100 мм<sup>2</sup>, підрраховане за варіантом П1 при збільшенні мікроскопа x1500. Загальний рівень забрудненості неметалевими вкрапленнями після наплавлення відомими електродами знизився в порівнянні з немодифікованою сталлю 06X23H18M5, розмір їх зменшився до 2-4 мкм. Як видно з рис. 1 і 2, забрудненість нержавіючої сталі, модифікованої ітрієм, значно нижче, ніж у зразків зі сталі 06X23H18M5. У структурі виявлені глобулярні вкраплення сірого кольору розміром до 10 мкм складного складу.

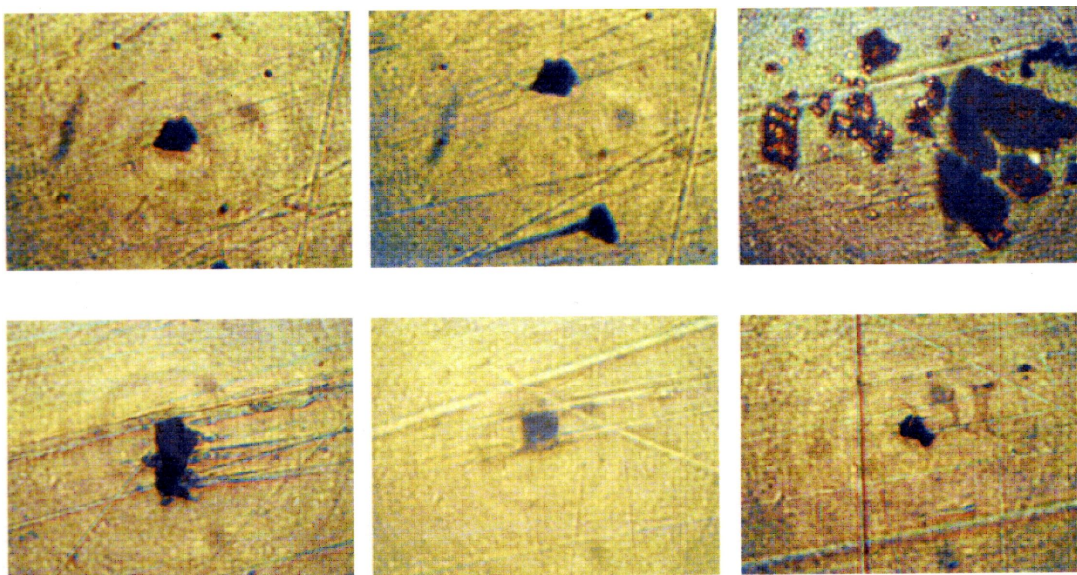


Рис. 1 – Морфологія і характер розподілу неметалевих вкраплень в наплавленій сталі 06X23H18M5 на різних її ділянках, x1500

Ітрій зв'язує кисень та інші елементи в гетерогенні з'єднання, що призводить до переходу домішок в пасивний стан. Зміст вкраплень в сталі 06X23H18M5 + 0,02% Y, об. %: глобулі – 0,016; оксиди – 0,072; оксисульфідні – 0,0005; сульфідні – 0,01. Переважно в структурі зустрічаються оксидні і сульфідні вкраплення та глобулі, які утворюються в результаті реакцій компонентів сталі з розчиненими в металі киснем, сіркою і азотом.

Механізм впливу ітрію полягає в зниженні поверхневого натягу, зменшенні величини критичного зародка і збільшенні числа центрів кристалізації, що і призводить до подрібнення структури. Ітрій впливає не тільки на процеси первинної кристалізації, а й на процеси утворення та розподілу надлишкових фаз [6, 7]. На етапі вторинної кристалізації при багаторазовій тепловій дії в процесі пошарового наплавлення можна припустити, що поява додаткових дисперсних центрів кристалізації сприятиме реалізації процесів розпаду пересиченого твердого розчину і утворення вторинних виділень зміцнюючих фаз.

Так для оцінювання наявності в наплавленому металі цих фаз виконано електронну мікроскопію. Дослідження на електронному мікроскопі вуглецевих екстракційних реплік показало наявність в наплавленому металі 06X23H18M5 + 0,02%Y дрібнодисперсних частинок, середній розмір яких не перевищував 0,01 мкм. Крім того, виявлені більші утворення, що мали орієнтовану дендритообразну структуру. У режимі мікродифракції від дрібних і дендритообразних частинок була отримана кільцева мікроелектронограма, аналіз якої показав, що зазначені частки можна ідентифікувати як  $\sigma$ -фазу. Згідно термодинамічних розрахунків, тиск парів хрому над системою Cr-C значно перевищує аналогічний показник для карбідів і інтерметалідів. Отже, ці

фази при нагріванні у вакуумі полірованого мікрошліфа будуть виступати над поверхнею останнього і можуть бути екстраговані одноступінчастою вуглецевою реплікою.

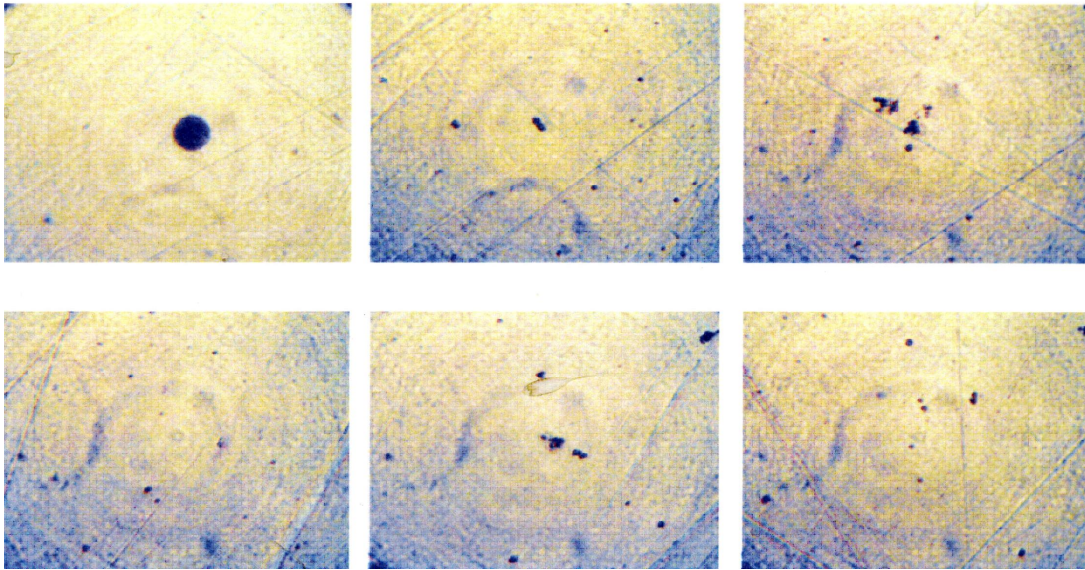


Рис. 2 – Морфологія і характер розподілу неметалевих вкраплень в наплавленій сталі 06X23N18M5+0,02%Y на різних її ділянках, x1500

Після досліджень на світловому мікроскопі на зразки у вакуумі напилювали вуглецеві репліки, які відокремлювали від зразків електролітичним способом (як електроліт використовували 10% розчин азотної кислоти в етиловому спирті, а катод був виготовлений з нікелю). Після відділення репліки промивали у трьох змінах дистильованої води, розташовували на мідні сітки-об'єктоутримувачі і досліджували на трансмісійному електронному мікроскопі УЕМВ-100К. Зображення фрагментів мікроструктури фіксували при збільшеннях x4000-10000. Фазовий склад визначали методом мікродифракції шляхом порівняння експериментальних і табличних значень міжплощинних відстаней  $d_{\text{НКЛ}}$ , а в якості еталону використовували оксид MgO.

Рентгеноструктурним і рентгеноспектральним аналізом встановлено, що модифікована сталь 06X23N18M5 + 0,02% Y має гетерогенну структуру з рівномірно розподіленими включеннями  $\sigma$ -фази і складних карбідів  $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mo})_{23}\text{C}_6$ . Поява хімічно стійкої інтерметалідної  $\sigma$ -фази в даних сталях є наслідком модифікування Y і причиною полегшення процесів зародкоутворення вторинних фаз за рахунок збільшення кількості центрів кристалізації у вигляді дисперсних первинних окси-сульфідно-ітрієвих з'єднань [2].

### Висновки

1. Встановлено, що ітрій у кількості 0,02% (в наплавленому металі) виконує рафінуючу дію, так загальний рівень забрудненості неметалевими вкрапленнями після наплавлення досліджуваними електродами суттєво знизився в порівнянні з немодифікованою сталлю 06X23N18M5, а їх розмір зменшився до 2-4 мкм.

2. Ітрій зв'язує кисень та інші елементи в гетерогенні з'єднання, що призводить до переходу домішок в пасивний стан, тому в структурі переважають оксидні вкраплення, глобулі і сульфідні вкраплення.

3. Механізм впливу ітрію полягає в зниженні поверхневого натягу, зменшенні величини критичного зародка і збільшенні числа центрів кристалізації, що і призводить до подрібнення структури.

4. Ітрій впливає не тільки на процеси первинної кристалізації, а й на процеси утворення та розподілу надлишкових фаз. На етапі вторинної кристалізації при багаторазовій тепловій дії в процесі пошарового наплавлення можна припустити, що поява додаткових дисперсних центрів кристалізації сприятиме реалізації процесів розпаду пересиченого твердого розчину і утворення вторинних виділень зміцнюючих фаз.

**Перелік використаних джерел:**

1. Барахтин Б.К. Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Физико-аналитические методы исследования металлов и сплавов. Неметаллические включения: справочник / Б.К. Барахтин, А.М. Немец / Под ред. И.П. Калинин. – СПб. : Професионал, 2006. – 486 с.
2. Патюпкин А.В. Повышение кавитационно-коррозионной стойкости наплавленного металла типа 06X23N18M5 путем модифицирования его иттрием / А.В. Патюпкин, Г.А. Бялик // Нови матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2006. – № 1. – С. 24-29.
3. Кудрин В.А. Металлургия стали : учебник для ВУЗов / В.А. Кудрин. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Metallurgiya, 1989. – 560 с.
4. Виноград М.И. Включения в стали и ее свойства / М.И. Виноград. – М. : Metallurgizdat, 1963. – 252 с.
5. Деев Г.Ф. Дефекты сварных швов / Г.Ф. Деев, И.Р. Пацкевич. – Киев : Наукова думка, 1984. – 208 с.
6. Абралов М.А. Влияние церия и иттрия на структуру и свойства металла шва на сплаве 06ХН28МДТ / М.А. Абралов // Автоматическая сварка. – 1978. – № 9. – С. 5-7.
7. Браун Н.П. Микролегирование литых жаропрочных сталей / М.П. Браун, Н.П. Александрова, Л.Д. Тихоновская, И.Г. Курдюмова. – Киев : Наукова думка, 1974. – 239 с.

**Bibliography:**

1. Barakhtin B.K. Metals and alloys. Analysis and research. Physical and analytical methods for the study of metals and alloys. Non-metallic inclusions: a handbook / B.K. Barakhtin, A.M. German / Ed. I.P. Kalinkin. – SPb. : Professional, 2006. – 486 p. (Rus.)
2. Patyupkin A.V. Increased cavitation-corrosion resistance of the weld metal 06C23N18M5 type by modifying its yttrium / A.V. Patyupkin, G.A. Bialik // Novi materiali i tehnologii in metalurgii that mashinobuduvanni. – 2006. – № 1. – P. 24-29. (Rus.)
3. Kudrin V.A. Metallurgy Steel : a textbook for high schools / V.A. Kudrin. – 2 nd ed., Revised. and ext. – M. : Metallurgiya, 1989. – 560 p. (Rus.)
4. Vinograd M.I. The inclusions in the steel and its properties / M.I. Vinograd. – M. : Metallurgizdat, 1963. – 252 p. (Rus.)
5. Deev G.F. Defects in welds / G.F. Deev, I.R. Paskevich. – Kiev : Naukova Dumka, 1984. – 208 p. (Rus.)
6. Abralov M.A. Effect of cerium and yttrium on the structure and properties of the weld metal in the alloy 06HN28MDT / M.A. Abralov // Automatic Welding. – 1978. – № 9. – P. 5-7. (Rus.)
7. Brown N.P. Microalloying cast heat-resistant steels / M.P. Braun, N.P. Aleksandrova, L.D. Tihonovskaya, I.G. Kurdyumova. – Kiev : Naukova dumka, 1974. – 239 p. (Rus.)

Рецензент: Ю.М. Внуков  
д-р техн. наук, проф., ЗНТУ

Стаття надійшла 23.11.2015