

Н.А. Калинин, инженер

А.А. Шумилов, доцент, к.т.н.

И.М. Билоник, доцент, к.т.н.

## **АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ МЕТАЛЛА ПРИ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОЙ НАПЛАВКЕ ПОРОШКОВЫМ ЭЛЕКТРОДОМ**

*Запорожский национальный технический университет*

Проведено аналіз можливості використання під час електрошлакового наплавлення порошковим електродом модифікаторів першого роду у вигляді ультрадисперсних часток залежно від їх розмірів, кристалічної будови та температури плавлення.

Проведен анализ возможности применения при электрошлаковой наплавке порошковым электродом модификаторов первого рода в виде ультрадисперсных частиц в зависимости от их размеров, кристаллического строения и температуры плавления.

*Введение.* Современная промышленность нуждается в высококачественных сталях, обладающих специальными эксплуатационными свойствами. Для получения таких сталей широко применяют электрошлаковую технологию (ЭШТ) и, в частности, электрошлаковую наплавку (ЭШН). При ЭШН придание сталям специальных свойств (коррозионная стойкость, жаропрочность и т.д.) обеспечивается легированием литого металла, а высокое качество связано с характерными условиями процессов рафинирующего переплава и кристаллизации. Одним из основных способов повышения качества электрошлакового металла является управление условиями кристаллизации.

*Постановка задачи.* Целью работы является анализ литературных данных по вопросу управления условиями кристаллизации при ЭШН посредством модифицирования и выбора типа, размера и способа ввода модифицирующих добавок.

*Способы управления условиями кристаллизации.* В общем случае управление и регулирование кристаллизационными процессами имеет своей целью создание условий для получения мелкозернистого литого металла, снижения химической ликвиции, а также измельчение и равномерное распределение неметаллических включений для получения однородного металла по составу, кристаллическому строению и механическим свойствам по сечению и высоте наплавки.

В современном электрошлаковом производстве металлов существует большое количество технологических приемов, позволяющих регулировать условия кристаллизации расплава [1-18]. По способу воздействия их можно разделить на: физико-химические (модифицирование; применение флюсов, способных микролегировать сталь поверхностно-активными элементами, оказывающими модифицирующее воздействие на металл; введение растворимых частиц в виде микро- и макрохолодильников); механические (обработка ультразвуком, механические вибрации, перемешивание расплава); воздействие

различных физических полей.

© Калинин Н.А., Шумилов А.А., Билоник И.М., 2012

При ЭШН большое значение имеют геометрические размеры изделия, поля температур, глубина металлической ванны, время пребывания металла в жидком состоянии и др. Учитывая преимущества и недостатки, присущие выше приведенным способам воздействия на кристаллизационные процессы, в данных условиях наиболее перспективным методом регулирования структуры наплавленного металла является модифицирование – введение в малых количествах (от тысячных до десятых долей процента) в расплав добавок отдельных элементов или их соединений, вызывающих измельчение размеров литого зерна и благоприятное изменение дисперсности и морфологии структурных составляющих. Эффективность модифицирования зависит от типа применяемых модификаторов (первого или второго рода), их размеров, способа ввода в расплав.

Одним из важнейших факторов, определяющих эффективность модифицирования, является морфология и характер распределения модификаторов в стали. Необходимо добиваться равномерного распределения элементов-модификаторов по объему расплавленного металла, что в полной мере обеспечивается при ЭШН благодаря активному гидродинамическому перемешиванию расплава металлической ванны [19].

Согласно результатам исследований [1,2,12-18], в ЭШТ широко применяют модификаторы первого (тугоплавкие соединения, зародышеобразующие добавки) и второго (РЗМ, термодинамически активные элементы) рода. При ЭШН с использованием в качестве модификаторов термодинамически активных элементов наблюдается их неравномерное распределение в твердой стали, сопровождающееся грубыми выделениями первичных и вторичных фаз [2]. Так, при использовании РЗМ-модификаторов, вводимых в состав специальных лигатур или ферросплавов, трудно достичь постоянства остаточных концентраций вводимых присадок, что, в свою очередь, не обеспечивает повторяемости положительных конечных результатов – улучшения физико-химических служебных характеристик металла. Данный эффект отмечен, например, при модифицировании кальцием, магнием, титаном и цирконием [20]. С этих позиций применение в качестве модификаторов элементов, активных к примесям стали и малорастворимых в железе, несмотря на то, что они могут обеспечивать высокую эффективность диспергирования первичной структуры, не всегда может быть оправдано с точки зрения получения постоянного конечного результата.

В свою очередь, как следует из работы [2], ввод реакционных элементов, образующих в жидкой стали твердые продукты реакций, представляет собой сравнительно мало регулируемый процесс в плане получения именно тех продуктов реакции, которые необходимы для модифицирования конкретной стали. С учетом характерных температурно-временных параметров ЭШН, при которых РЗМ и ЩЗМ элементы-модификаторы не успевают полностью прореагировать с расплавом (в отличие от, например, технологии модифицирования металла в ковше), значительно снижается их эффективность при модифицировании электрошлакового металла.

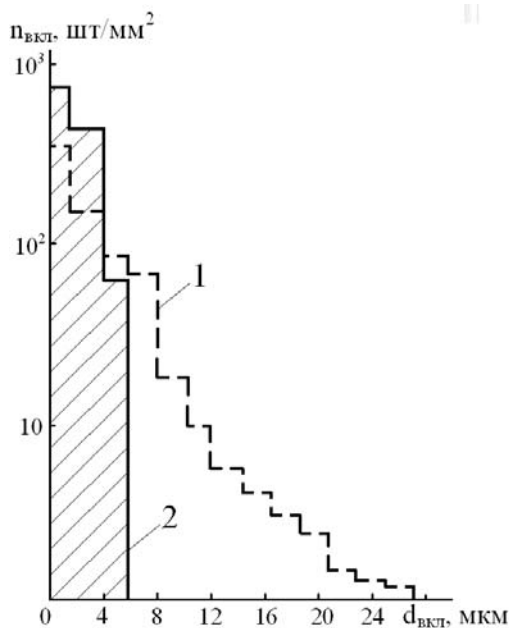
В связи с этим введение заранее подготовленных частиц, выполняющих функцию центров кристаллизации, нерастворимых в расплавленном металле (модификаторы первого рода), может быть наиболее приемлемым с позиции

воздействия на условия кристаллизации металла при ЭШН.

*Выбор размера и материала добавки.* Известно [21], что более мелкие, неустойчивые, зародышевые частицы растворяются в жидкости, а более крупные растут, превращаясь в зерна-кристаллиты. Поэтому, для того чтобы вводимые частицы в максимальной мере проявили модифицирующее воздействие, особое внимание необходимо уделить выбору их размера.

Определению размера «критического» зародыша посвящен ряд работ [22, 23]. Так, в работе [22] средняя величина такого «критического» зародыша близка к  $10^{-6}$  см и чем ниже температура (то есть больше степень переохлаждения), тем меньший размер имеет устойчивый зародыш. В работе [23] радиус устойчивого зародыша определен в пределах  $(2...4) \cdot 10^{-6}$  см. При этом необходимо, чтобы общая масса вводимых частиц значительно превышала равновесные концентрации образующих их компонентов в расплаве. Размер и концентрация этих частиц должны быть такими, чтобы нивелировать развитие процессов их коагуляции и флотации. С точки зрения устойчивости к коагуляции в расплаве размер вводимых тугоплавких модификаторов не должен превышать  $10^{-4}$  см [23]. Введение таких дисперсных частиц дополнительно способствует улучшению механических и эксплуатационных свойств стали из-за снижения уровня локальных критических напряжений.

Из многочисленных исследований, посвященных изучению загрязненности электрошлакового металла неметаллическими включениями [2,3,24-28], известно, что в переплавленном металле неметаллические включения мелкодисперсные и равно-мерно распределены. Так, в частности, результаты исследования распределения неметаллических включений в электрошлаковой мартенситной нержавеющей стали типа En 52 [27] показали полное удаление крупных включений с размерами 6...25 мкм и снижение количества включений размером 4...6 мкм, однако электрошлаковая сталь содержит более мелкие включения (рис. 1).



**Рисунок 1** – Соотношение между числом включений на 1 мм<sup>2</sup> и их размером в стали En 52 до (1) и после (2) ЭШП

Учитывая размер «неудаляемых» неметаллических включений, можно сделать вывод, что при ЭШН могут быть использованы ультрадисперсные

тугоплавкие порошкообразные (УДП) модификаторы (с размером 0,01...0,5 мкм), позволяющие получать металлы с высокими механическими и эксплуатационными характеристиками. Являясь активными центрами кристаллизации с высокой удельной поверхностью, они должны обеспечить ускоренное затвердевание стали, диспергирование зерна, измельчение и рассредоточение неметаллических включений. Кроме того, применение УДП тугоплавких модификаторов приводит преимущественно объемному затвердеванию с образованием однородной дисперсной структуры глобулярных кристаллов и подавлению ликвационных процессов.

Радиусы УДП модификаторов  $r_{УДП}$ , согласно работе [29], целесообразно выбирать из условия соответствия дебаевскому радиусу поглощения  $r_D$  материала частицы. Это связано с тем, что при  $r_{УДП} \approx r_D$  смачивание окружающей жидкостью твердой частицы резко снижается, а ее каталитическая активность возрастает. Причем для электронно-разбавленных систем (например, тугоплавких оксидов) значение  $r_D$  составляет 0,01 нм, что меньше размеров одной молекулы. Поэтому вещества данного класса не могут быть получены при обычных условиях и использованы как эффективные центры кристаллизации. В отличие от этого, для электронно-плотных систем (металлов и химических соединений с металлическим типом проводимости) радиус поглощения достигает 1...10 нм, что соответствует размерам практически получаемых УДП [30].

Тугоплавкие модифицирующие добавки должны отвечать следующим требованиям [22,23,29]:

- иметь высокую тугоплавкость частиц (температура плавления больше 1800...2000 °С, то есть не меньше средней температуры шлаковой ванны);
- обеспечивать соблюдение структурного соответствия кристаллических решето-к примесной фазы и основного металла. Предпочтительно использовать готовые кристаллы затвердевающей фазы (инокуляторы) или тугоплавких соединений, имеющих кристаллографические параметры решетки такие же или близкие к параметрам кристаллизующегося расплава;
- обладать проводимостью металлического типа, потому что для этого класса веществ радиус поглощения имеет наибольший размер (1...10 нм);
- взаимодействовать с основным компонентом расплава – железом;
- размеры частиц должны соответствовать дебаевскому радиусу поглощения для данного материала, поскольку с увеличением размеров включений их модифицирующая способность падает из-за ухудшения смачиваемости окружающим расплавом.

Согласно приведенным выше требованиям к потенциальным тугоплавким модификаторам, выполняющим роль центров кристаллизации, проведен отбор конкретных материалов [31,32], часть из которых приведена в табл. 1.

**Таблица 1** – Состав и свойства тугоплавких модификаторов

Материал	Тип решетки <sup>1</sup>	Максимальная температура устойчивого состояния, °С	Проводимость при 2000 К	Характер взаимодействия с железом
<i>TiC</i>	К	3257	металлическая	взаимодействует
<i>ZrC</i>	Г	3530		взаимодействует
<i>WC</i>	Г	2525...2785		взаимодействует
<i>VC</i>	К	2648		нет данных

<i>NbC</i>	К	3613		нет данных
<i>TiN</i>	К	2950		взаимодействует
<i>ZrN</i>	К	2980		взаимодействует
<i>HfN</i>	К	~ 3000		нет данных
<i>VN</i>	К	2050		взаимодействует
<i>TaN</i>	К	3087		нет данных

Примечание. <sup>1</sup> высокотемпературная модификация  $\delta$ -Fe имеет ОЦК решетку;  
К – кубическая решетка; Г – гексагональная решетка

Дальнейший выбор модификатора целесообразно проводить в зависимости от конкретной марки стали, характерных условий ее эксплуатации и температурно-временных параметров ЭШН. Так, например, карбиды вольфрама, ванадия и ниобия повышают твердость и износостойкость наплавленного металла; карбид и нитрид титана повышают твердость и износостойкость, а также увеличивают жаростойкость и жаропрочность.

*Температурно-временные параметры ЭШН.* Для эффективного модифицирующего воздействия вводимых частиц необходимо согласование температурно-временных параметров ЭШН с температурными условиями активации добавок.

Выделяют следующие стадии температурно-временного воздействия на металл при ЭШН:

- нагрев электрода проходящим током до температуры плавления металла;
- плавление и пленочное течение жидкого металла по электродному торцу до момента отрыва капли;
- прохождение капли через слой шлака и ее перегрев;
- пребывание металла в металлической ванне;
- кристаллизация.

Очень важно при вводе ультрадисперсных частиц предотвращать их коагуляцию и образование крупных включений, которые непременно снижают модифицирующее воздействие на металлический расплав, а значительная часть таких включений будет удаляться через шлак.

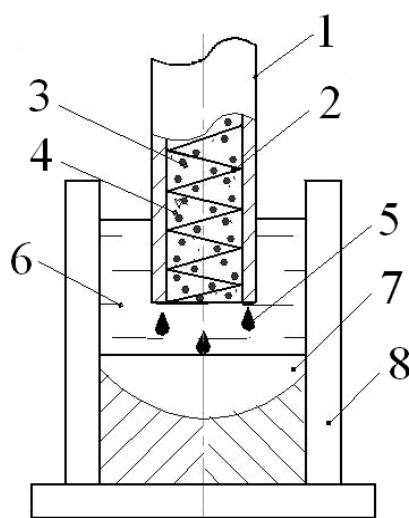
*Способы ввода модификаторов.* Как отмечено выше, для модифицирования расплавленного металла в условиях ЭШН предпочтительными являются тугоплавкие модификаторы, выступающие в качестве дополнительных экзогенных центров кристаллизации. Существуют следующие способы ввода модификаторов:

- подача на шлаковую ванну при помощи дозаторов;
- введение в составе предварительно изготовленных лигатур и брикетов;
- подача в металлическую ванну через полый электрод;
- ведение путем переплава порошковых проволок и дополнительных порошковых электродов-спутников [2,8].

Также установлено [2], что эффект модифицирования усиливается при вводе элементов-модификаторов не в проволоку сплошного сечения, а в порошковую проволоку. Это объясняется тем, что в первом случае элементы-модификаторы в какой-то мере дезактивированы и в температурно-временных условиях ЭШН не успевают в полной мере проявить модифицирующие свойства.

Порошковый электрод, используемый в ЭШТ [33], кроме характерных техно-логичных свойств, касающихся легирования наплавленного металла, по сравнению со сплошными электродами обладает существенным преимуществом при вводе дисперсных модифицирующих элементов – введение модификаторов в состав шихты порошкового электрода и непосредственная подача в металлическую ванну (рис. 2).

В основу процесса модифицирования при использовании порошкового электрода положена возможность обработки модифицирующими добавками расплавленного металла на стадии оплавления электродного торца. Учитывая предпочтительный размер модификаторов (0,01...0,5 мкм) и то, что они находятся в составе шихты порошкового электрода, равномерно распределенной по сечению с помощью дозирующей металлической вставки (см. рис. 2), переход модифицирующих компонентов в расплавленный металл происходит в начальный момент оплавления шихты в сердечнике, предшествующий последующему контактированию с расплавленным шлаком. Дальнейшие стадии электрошлакового процесса, в частности, капельный перенос расплавленного металла с находящимися в нем частицами-модификаторами и пребывание в металлической ванне с присущим интенсивным гидродинамическим перемешиванием должны способствовать наиболее полному взаимодействию расплава с модификаторами.



1 - порошковый электрод; 2 - металлическая вставка; 3 - шихта;  
4 - УДП модификатор; 5 - капли электродного металла, содержащие модификатор;  
6 - шлаковая ванна; 7 - металлическая ванна; 8 - кристаллизатор

**Рисунок 2** – Схема ввода модификаторов при ЭШН порошковым электродом:

### *Выводы*

1. Модифицирование является эффективным способом воздействия на условия кристаллизации расплавленного металла в условиях ЭШН.
2. Использование тугоплавких УДП модификаторов, вводимых в количестве 0,05...0,1 %, обеспечивает эффективное измельчение зерна наплавленного металла.
3. Введение модификаторов в состав шихты порошкового электрода при ЭШН позволяет, за счет конструктивной особенности порошкового электрода (металлическая вставка, разделяющая внутреннее пространство электрода на дозирующие ячейки), обеспечить равномерное поступление модифицирующих

добавок в металлическую ванну, что должно способствовать образованию равномерно-распределенных дополнительных экзогенных центров кристаллизации в металлическом расплаве.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шульте, Ю. А. Электрометаллургия стального литья [Текст] / Ю. А. Шульте. – М. : Metallurgy, 1970. – 224 с. – Библиогр. : с. 212-218.
2. Медовар, Б. И. Качество электрошлакового металла [Текст] / Б. И. Медовар, А. К. Цыкуленко, Д. М. Дяченко. – К. : Наукова думка, 1990. – 312 с. – Библиогр. : с. 292-311. – ISBN 5-12-001659-6.
3. Специальные способы литья : справочник [Текст] / под ред. В. А. Ефимова. – М. : Машиностроение, 1991. – 736 с. – Библиогр. : с. 728. – ISBN 5-217-01120-3.
4. Муграш, М. Электрошлаковый переплав компактированных порошков быстрорежущих сталей в магнитном поле [Текст] / М. Муграш, А. Покуса, А. С. Чаус // Известия Вузов. Черная металлургия. – 1993. – № 3. – С. 41-45.
5. Артамонов, В. Л. Электрошлаковая наплавка (обзор) [Текст] / В. Л. Артамонов, И. И. Су-щук-Слюсаренко // Автоматическая сварка. – 1988. – № 11. – С. 41-47.
6. Разработка и исследование методов управления структурой кристаллизующегося слитка ЭШП путем наложения магнитного поля [Текст] / Б. Е. Патон, Б. И. Медовар, В. И. Ус, С. В. Томиленко // Проблемы специальной электрометаллургии. – 1989. – № 4. – С. 3-7.
7. Воздействие ультразвуковых колебаний на кристаллизацию при электрошлаковом переплаве [Текст] / В. П. Куделькин, М. М. Ключев, С.И. Филиппов и др. // Известия Вузов. Черная металлургия. – 1969. – № 11. – С. 64-70.
8. Медовар, Б. И. Металлургия : вчера, сегодня, завтра [Текст] / Б. И. Медовар – К. : Наукова думка, 1990. – 192 с. – ISBN 5-12-001759-2.
9. Пальти, А. М. О влиянии управляющих воздействий на тепловую картину электрошлакового процесса [Текст] / А. М. Пальти // Проблемы специальной электрометаллургии. – 1990. – № 2. – С. 39-44.
10. Дудко, Д. А. Виброимпульсное воздействие на кристаллизующийся металл сварочной ванны при ЭШС [Текст] / Д. А. Дудко, А. Б. Кузьменко // Автоматическая сварка. – 1997. – № 11. – С. 32-36.
11. Coward, M. D. Grain refinement by ultrasonic vibration during electros slag remelting of steel [Text] / M. D. Coward, C. M. Sellars // Journal of Iron and Steel Institute. – 1973. – V. 211, p. 8. – P. 586-588.
12. Цыкуленко, А. К. Исследование влияния кусковых присадочных материалов на структуру и свойства электрошлакового металла [Текст] / А. К. Цыкуленко, Н. В. Жук, В. П. Скрип-ник // Электрошлаковая технология. – К. : Наукова думка, 1983. – С. 167-171.
13. Маркашова, Л. И. Особенности структурных изменений в слитках, полученных с введением макрохолодильников [Текст] / Л. И. Маркашова, Н. В. Жук // Процессы литья. – 1998. – № 3. – С. 42-45.
14. Гасик, М. И. Влияние перегрева и модифицирования жидкой углеродистой стали на переохлаждение и структурообразование металла [Текст] / М. И. Гасик, Ю. С. Пройдак, Ч. Д. Исмаилов // Проблемы специальной электрометаллургии. – 1990. – № 2. – С. 100-104.
15. Перспективы применения металлического кальция и РЗМ при ЭШП [Текст] / Л. Б. Медовар, В. Я. Саенко, Ю. М. Помарин, В. И. Ус // Проблемы специальной электрометаллургии. – 2000. – № 4. – С. 18-29.
16. Модифицирование сталей в процессе электрошлакового переплава [Текст] / П. В. Штоль, К. К. Денисов, Е. Н. Еремин и др. // Прогрессивные технологические процессы в литейном производстве : межвузовский сборник ; ред. В. П. Сабуров. – Омск :

- Омский политехнический институт, 1982. – С. 76-79.
17. Улучшение структуры и свойств литых инструментальных сталей при электрошлаковой выплавке с инокуляторами [Текст] / В. С. Попов, И. М. Билоник, С. П. Бережный, А. Е. Капустян // Современная электрометаллургия. – 2004. – № 2. – С. 8-9.
  18. Еремин, Е. Н. Выбор способа введения модификаторов при электрошлаковом процессе [Текст] / Е.Н. Еремин // МАТИ – сварка XXI века : сб. материалов Всерос. науч.-техн. конф. – М. : МАТИ, 2003. – С. 35-38.
  19. Андриенко, С. Ю. Особенности поведения фазовых границ в условиях развитого электро-вихревого течения расплавов при электрошлаковых процессах [Текст] / С. Ю. Андриенко // Известия Вузов. Черная металлургия. – 1990. – № 7. – С. 34-36.
  20. Электрошлаковая технология в машиностроении [Текст] / Б. И. Медовар, В. Я. Саенко, И. Д. Нагаевский, А. Д. Чепурной ; под ред. Б. Е. Патона. – К. : Техніка, 1984. – 215 с. – Библиогр. : с. 208-213.
  21. Мальцев, М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов [Текст] / М. В. Мальцев. – М. : Металлургия, 1964. – 216 с. – Библиогр. : с. 207-213.
  22. Гольдштейн, Я. Е. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали [Текст] / Я. Е. Гольдштейн, В. Г. Мизин. – М. : Металлургия, 1986. – 272 с. – Библиогр. : 264-271.
  23. Бабаскин, Ю. З. Структура и свойства литой стали [Текст] / Ю. З. Бабаскин. – К. : Наукова думка, 1980. – 240 с. – Библиогр. : с. 227-237.
  24. Андриенко, С. Ю. Механизм удаления неметаллических включений при электрошлаковых процессах в условиях интенсивного перемешивания расплавов [Текст] / С. Ю. Андриенко, Л. Н. Ясницкий // Известия Вузов. Черная металлургия. – 1989. – № 9. – С. 47-49.
  25. Митчелл, А. Кристаллизация металла в процессах переплава [Текст] / А. Митчелл // Современная электрометаллургия. – 2008. – № 2. – С. 4-13.
  26. Влияние технологических параметров электрошлаковой обработки на загрязненность конструкционных сталей неметаллическими включениями [Текст] / А. Е. Воронин, Ю. В. Латаш, Р. Г. Крутиков и др. // Проблемы специальной электрометаллургии. – 1989. – № 4. – С. 7-10.
  27. Кисслинг, Р. Чистая сталь – спорная концепция [Текст] / Р. Кисслинг // Электрошлаковый переплав. – К. : Наукова думка, 1983. – Вып. 7. – С. 11-19.
  28. Латаш, Ю. В. Электрошлаковый переплав [Текст] / Ю. В. Латаш, Б. И. Медовар. – М. : Металлургия, 1970. – 240 с. – Библиогр. : с. 231-237.
  29. Исследование модифицирования металла нанопорошковыми инокуляторами в кристалл-лизаторе сортовой машины непрерывного литья заготовок. Теоретическое обоснование [Текст] / В. П. Комиуков, А. Н. Черепанов, Е. В. Протопопов и др. // Известия Вузов. Черная металлургия. – 2008. – № 8. – С. 10-11.
  30. Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии [Текст] / А. И. Гусев. – 2-е изд., перераб. – М. : Физматлит, 2007. – 416 с. – Библиогр. : с. 40-45, 100-111, 148-156, 159-199, 249-263, 307-316, 359-269, 390-392, 398-400.
  31. Самсонов, Г. В. Тугоплавкие соединения [Текст] : справочник / Г. В. Самсонов, И. М. Ви-нницкий. – М. : Металлургия, 1976. – 560 с. – Библиогр. : с. 530-556.
  32. Гаврилин, И. В. О выборе рациональных модификаторов второго рода для стали [Текст] / И. В. Гаврилин, Г. С. Ершов, И. К. Каллиоппин // Известия Вузов. Черная металлургия. – 1974. – № 10. – С. 135-141.
  33. Билоник, И. М. Электрошлаковая выплавка отливок из стали 20X13 с использованием порошкового электрода [Текст] / И. М. Билоник, Н. А. Калинин, С. В. Давидченко // Металлургия : наукові праці ЗДІА. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2011. – Вип. 25. – С. 10-16.

Стаття надійшла до редакції 24.11.2011 р.

Рецензент, проф. В.В. Луньов



