

УДК 621.791.05:699:

ВПЛИВ НАНОМОДИФІКУВАННЯ НА МІКРОСТРУКТУРУ МЕТАЛУ ЗВАРНИХ ШВІВ НИЗЬКОЛЕГОВАНИХ СТАЛЕЙ

В. В. ГОЛОВКО, В. А. КОСТИН, В. В. ЖУКОВ

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

Досліджено інокулювання до зварювальної ванни нанорозмірних частинок тугоплавких оксидів Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , ZrO_2 . Показано, що цей процес для оксидів з низьким рівнем невідповідності ґратці δ -Fe та підвищеним змочуванням рідким залізом (MgO , ZrO_2) сприяє зростанню розмірів дендритів, які формуються під час кристалізації розплаву. Встановлено, що модифікування металу оксидами MgO , ZrO_2 знижує твердість полігонального фериту та підвищує вміст нижнього бейніту в мікроструктурі швів, стійкість металу швів проти крихкого руйнування, а оксидами Al_2O_3 , TiO_2 – твердість полігонального фериту, вміст верхнього бейніту в мікроструктурі швів та міцність зварних швів низьколегованих сталей.

Ключові слова: *низьколегована сталь, зварювання, мікроструктура, модифікування, інокулювання, нанорозмірні оксиди.*

The inoculation of nano-sized particles of refractory Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , ZrO_2 oxides into the welding bath was studied. The inoculation of oxides with a low-level mismatch to the δ -Fe lattice and increased wetting with liquid iron (MgO , ZrO_2) contributes to the growth of dendrites, which are formed during melt crystallization. Metal modification with MgO , ZrO_2 oxides decreases the hardness of polygonal ferrite and increases the content of lower bainite in the microstructure of joints, brittle fracture resistance of the joint metal. Metal modification with Al_2O_3 , TiO_2 oxides contributes to an increase in the hardness of polygonal ferrite, the content of upper bainite in the joints microstructure and strength of welded joints of low-alloy steels.

Keywords: *low-alloy steel, welding, microstructure, modification, inoculation, nanosized oxides.*

Вступ. Незважаючи на бурхливий розвиток та широке застосування різноманітних композиційних та полімерних матеріалів, сталь все ще є основним матеріалом для виготовлення зварних металоконструкцій у різних галузях народного господарства. Найпомітніші темпи зростання характерні для високоміцних низьколегованих (ВМНЛ) сталей. Розширення об'єктів, де використовують ВМНЛ сталі, супроводжується постійним вдосконаленням технології їх виробництва [1, 2]. В зв'язку з тим, що виготовлення, ремонт та відновлення конструкцій з ВМНЛ сталей пов'язано зі зварюванням, проблема підвищення надійності металу зварних з'єднань до рівня механічних характеристик основного металу є актуальною.

Розширення обсягів ВМНЛ сталей пов'язано з ефективним поєднанням показників міцності, пластичності та в'язкості, яких досягають у результаті складних технологічних процесів виготовлення [3]. Способи зварювання мають суттєво менший перелік технологічних підходів для забезпечення комплексу механічних властивостей зварних з'єднань. Весь технологічний процес зварювання сталей базується на розумінні механізмів керування структурою металу: розміром зерен,

фаз, включень та зварних з'єднань. Що більший контроль буде над процесом, то вищий рівень механічних властивостей. Одним з поширених методів підвищення показників в'язкості металу зварних швів без зниження їх міцності є модифікування металу шва.

Модифікування металу давно використовують як під час виготовлення сталевих литва, так і за зварювання для впливу на комплекс механічних властивостей металу. Останнім часом у науково-технічній літературі з'явилися публікації, в яких показана доцільність інокулювання до металевих розплавів нанорозмірних частинок тугоплавких з'єднань для модифікування металу під час кристалізації та формування мікроструктури [4–6]. Виконані роботи, в яких показано вплив нанорозмірних інокулянтів на властивості металу зварних швів [7, 8].

Один з ефективних механізмів модифікування структури є збільшення кількості центрів кристалізації металевих розплавів. Мета роботи – дослідити вплив нанорозмірних тугоплавких інокулянтів на формування мікроструктури металу швів ВМНЛ сталей.

Матеріал та методика. Досліджували на зразках металу швів високоміцних низьколегованих сталей з границею пластичності до 650 МПа, які виконані, згідно з методикою [8], за дугового зварювання в середовищі захисного газу (82% Ar, 18% CO₂) порошковим дротом Ø 1,6 mm типу “metalcure” за постійного струму 200 (±5) А, напруги на дузі 30 (±2) V з погонною енергією 21 (±2) кДж/см. Рівень енергії на межі неметалевого включення з металовою фазою можна оцінювати через кут змочування. Тому як інокулянти обрали тугоплавкі з'єднання з різним рівнем змочування металовою фазою (табл. 1). Результати визначення механічних властивостей подано в табл. 2.

Таблиця 1. Хімічний склад металу дослідних зварних швів

№ шва	Хімічний склад, mass%										Інокулянт
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	Al	Ti	
НН-0	0,042	0,34	1,19	0,021	0,020	0,10	2,13	0,28	0,028	0,029	Base
НН-22	0,035	0,49	1,24	0,006	0,021	0,11	1,97	0,27	0,031	0,017	TiO ₂
НН-23	0,034	0,42	1,40	0,017	0,023	0,15	2,15	0,29	0,032	0,015	Al ₂ O ₃
НН-24	0,031	0,22	1,11	0,025	0,024	0,14	1,85	0,29	0,023	0,030	MgO
НН-25	0,033	0,22	1,05	0,024	0,024	0,12	2,02	0,30	0,024	0,031	ZrO ₂

Для встановлення характеру впливу неметалевих включень на формування мікроструктури в металі швів до “холодної” частини зварювальної ванни вводили порошковий дріт Ø 1,6 mm, осердя якого містило суміш з 10% частинок тугоплавких сполук розміром 0,04...0,2 mm та 90% залізного порошку марки ПЖВ за ДСТУ 9849. Для порівняння використовували зразки металу шва, отримані за зварювання порошковим дротом без інокулянтів (шов НН-0).

Металографічні дослідження виконували на поперечних шліфах, вирізаних зі зварних з'єднань. Структуру металу швів вивчали на оптичному мікроскопі “Neophot 32”. Виявили мікроструктуру у зразках методом хімічного травлення у 4%-му спиртовому розчині азотної кислоти (ніталь). Зразки для досліджень виготовляли за стандартними методиками зі застосуванням алмазних паст різної дисперсності. Розмір структурних складників визначали відповідно до ДСТУ 8972-2019. Первинну структуру металу шва досліджували на полірованих зразках, протравлених у киплячому насиченому розчині пікрату натрію (C₆H₂(NO₂)₃ONa) у воді.

Мікротвердість структурних складників вимірювали на твердомірі М-400 фірми “LECO” за навантажень 100 g (HV_{0,1}) і 1 kg (HV₁₀) за ДСТУ 2999.

Таблиця 2. Механічні властивості металу зварних швів

№ шва	R_m	R_e	A	Z	$KCV, J/cm^2$ при $T, ^\circ C$				Іноку-лянт
	МПа		%		+20	0	-20	-40	
НН-0	693,0	605,0	14,5	48,4	97,0	87,0	75,0	53,0	–
НН-22	708,7	636,4	19,3	56,7	84,6	71,7	60,0	50,0	TiO ₂
НН-23	728,2	621,4	17,5	54,4	82,1	58,3	50,4	35,8	Al ₂ O ₃
НН-24	644,5	586,0	18,6	59,9	102,9	–	69,2	60,0	MgO
НН-25	621,6	532,2	19,5	65,0	119,6	–	72,9	64,6	ZrO ₂

Механічні властивості металу швів визначали відповідно до стандартів ДСТУ ISO 6892-1:2019, ДСТУ EN 10045-1:2006, а також ДСТУ ISO 5792-1:2009 для випробування за низьких температур.

Характер структурних перетворень у металі легованих швів вивчали методом імітації термодеоформаційного циклу зварювання з використанням комплексу Gleeble 3800, оснащеним швидкодіючим дилатометром. Досліджували циліндричні зразки $\varnothing 6$ mm та завдовжки 80 mm, виготовлені з металу зварних швів. Згідно із розробленою в ІЕЗ ім. Є. О. Патона методикою, за заданою програмою зразки нагрівали у вакуумній камері до температури 1170°C, а потім охолоджували за різними термічними циклами. Криві охолодження відповідали залежності Ньютона–Ріхмана та швидкостям охолодження металу 5; 10; 17; 30; 45°C/s на ділянці температур 500...600°C. При цьому досить точно відтворювали параметри охолодження термічних циклів зварювання (теплові та часові) у металі зварних з'єднань. Для вивчення кінетики розпаду аустеніту температури початку та завершення перетворення визначали за методикою [9].

Результати досліджень. Кути змочування оксидів, які використані як інокулянти до зварювальної ванни, з розплавом заліза подані в табл. 3, а фізико-хімічні характеристики сполук – у табл. 4.

Таблиця 3. Кути змочування на міжфазовій поверхні оксид/залізо [10]

Параметр	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂
$T_v, ^\circ C$	1550	1550	1550	1550
Середовище	He	Ar	He	He
Кут змочування Θ , degree	130	40	0	102

Мікроструктуру зразків металу досліджуваних швів, які модифіковано тугоплавкими оксидами різних металів (TiO₂, Al₂O₃, MgO, ZrO₂), вивчали методами оптичної металографії (рис. 1). Методами кількісної металографії визначили розмір дендритів та зерен первинної структури (табл. 5) та частку структурних складників у металі дослідних зварних швів (табл. 6).

У табл. 7 наведено результати вимірів мікротвердості основних структурних складників (голчастого та полігонального фериту) металу швів.

В основі утворення вторинної структури зварних швів, яка відповідає за весь комплекс їх механічних властивостей, лежить структура первинного аустеніту. Його перетворення відбувається у високотемпературному діапазоні A_{c3} – A_{c1} , який залежить від швидкості охолодження металу шва. Швидкість кристалізації оцінювали за формулою [11]

$$V_c = V_w \cdot \cos \alpha,$$

де V_c та V_w – швидкість кристалізації та зварювання, відповідно; α – кут між напрямком максимального температурного градієнта та віссю шва ($\approx 45^\circ$).

Таблиця 4. Фізико-хімічні характеристики сполук, які використовували як інокулянти [10]

Сполука	T_v , °C	Тип кристалеві гратки	Параметр гратки, nm	Невідповідність з розміром δ -Fe, %	Міжфазна енергія, mJ/m ²
ZrO ₂	2715	Тетрагональна	$a = 3,64$; $c = 5,152$	1	2863
MgO	2825	Гранецентрована кубічна	$a = 4,213$	14	2226
TiO ₂	1843	Тетрагональна	$a = 4,593$; $c = 2,959$	25	2444
Al ₂ O ₃	2044	Ромбодрична	$a = 5,12$; $\alpha = 55,25^\circ$	39	972

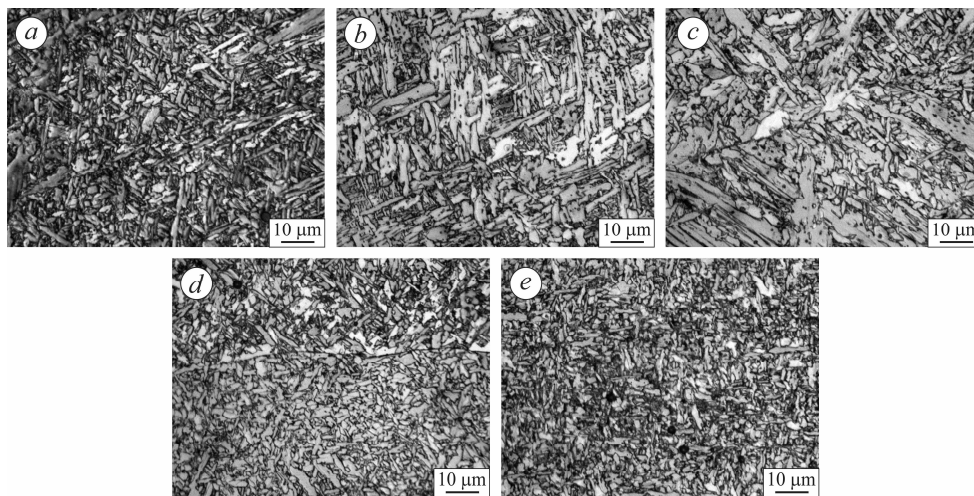


Рис. 1. Мікроструктура зразків металу швів, модифікованих інокулянтами:
а – без інокулянтів; б – TiO₂; с – Al₂O₃; д – MgO; е – ZrO₂.

Fig. 1. Microstructure of metal joints samples modified with inoculants:
a – without inoculants; b – TiO₂; c – Al₂O₃; d – MgO; e – ZrO₂.

Для перевірки результатів розрахунку під час дилатометричного аналізу обрали термічні режими відповідні швидкостям охолодження на ділянці температур 800...500°C – 5; 10; 17; 30 і 45°C/s. Випробовували на установці Gleeble 3800, що дало можливість повторити термічний цикл зварювання для кожної досліджуваної композиції металу швів. В результаті зіставлення часток структурних складників металу реальних зварних швів з металом зразків після дилатометричних випробувань встановили швидкість охолодження металу зварного шва в діапазоні 12...17°C/s, яка збігається з результатом розрахунку за наведеною формулою. Результати дилатометричних досліджень, а також залежності об'ємної частки перетворення від температури свідчать про монотонність ходу фазового перетворення, коли не можна виділити точки виникнення проміжних фаз, крім початку і завершення перетворення, для всіх швидкостей охолодження складників розпаду переохолодженого аустеніту.

Крім морфології зерен первинного аустеніту, на формування вторинної структури металу швів низьколегованих сталей впливає температура початку та завершення бейнітного перетворення. Кінетику утворення бейніту оцінювали за показником B_{50} , який відповідає температурі формування 50% бейнітної фази.

Таблиця 5. Розмір дендритів та зерен первинної структури в металі модифікованих швів

Інокулянт	Середня ширина дендритів	Середній розмір зерен первинної структури
	μm	
–	46,5	34,94
TiO ₂	57,0	41,63
Al ₂ O ₃	37,5	31,60
MgO	158,0	27,22
ZrO ₂	152,0	29,41

Таблиця 6. Частка (%) мікроструктурних складників металу зварних швів

Іноку- лянт	Ферит					Бейніт		Інші
	ГФ	ПФ	ВЗ	Глб	ФВ	Верхній	Нижній	
–	8	5	8	2	15	40	17	5
TiO ₂	5	5	0	0	32	43	10	5
Al ₂ O ₃	2	2	0	0	30	48	11	7
MgO	32	10	0	10	7	15	21	5
ZrO ₂	30	15	2	6	7	10	25	5

Примітки: ГФ – голчастий ферит; ПФ – полігональний ферит; ВЗ – внутрішньозеренний ферит; Глб – глобулярний ферит; ФВ – ферит Відманштетта.

Таблиця 7. Твердість структурних складників металу швів ($HV_{0,1}$), МПа

Структурна компонента	Тип інокулянта				
	–	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	ZrO ₂
Голчастий ферит	2060...2320	2480...2690	2480...2620	2300...2380	2400...2640
Полігональний ферит	1819...1870	2030...2270	2380...2540	1990...2060	1930...2320

Таблиця 8. Параметри діаграм розпаду аустеніту в структурі металу швів

Іноку- лянт	Температура перетворення, °C						
	A_{c3}	A_{c1}	ΔA	B_s	B_f	ΔB	B_{50}
–	876	627	249	677	421	256	577
TiO ₂	875	660	215	653	417	236	568
Al ₂ O ₃	871	668	203	656	434	222	567
MgO	870	628	242	689	452	237	586
ZrO ₂	853	604	249	684	456	228	577

Примітки: A_{c3} , A_{c1} – початок утворення та розпаду аустеніту, відповідно; ΔA – діапазон розпаду аустеніту; B_s , B_f – початок та закінчення бейнітного перетворення, відповідно; ΔB – діапазон бейнітного перетворення; B_{50} – температура утворення 50% бейніту.

Для виявлення чинників, які впливають на ці процеси, виконали порівняльний аналіз дилатограм відповідних швів (табл. 8).

Обговорення результатів. Дилатометричні дослідження показали (рис. 2), що інокулювання до зварювальної ванни оксидів алюмінію та титану скорочує температурний діапазон розпаду аустеніту через підвищення температури його завершення (табл. 8). Модифікування оксидами магнію та цирконію сприяє формуванню масивніших дендритів за кристалізації металу (табл. 5). За введення до розплаву зварювальної ванни наночастинок оксидів магнію та цирконію помітно підвищується температура початку та завершення бейнітного перетворення. Підвищення розмірів дендритів і зниження температури B_f впливає на зменшення дифузії вуглецю із зерен аустеніту під час $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення, що сприяє формуванню підвищеного вмісту цементиту в тілі та зниженню їх осадів на межах феритних зерен. Вірогідність такого розвитку металургійних реакцій підтверджується підвищеним вмістом нижнього бейніту в структурі металу швів (табл. 6) та зниженим рівнем твердості полігонального фериту порівняно з металом швів, модифікованих оксидами алюмінію та титану (табл. 7).

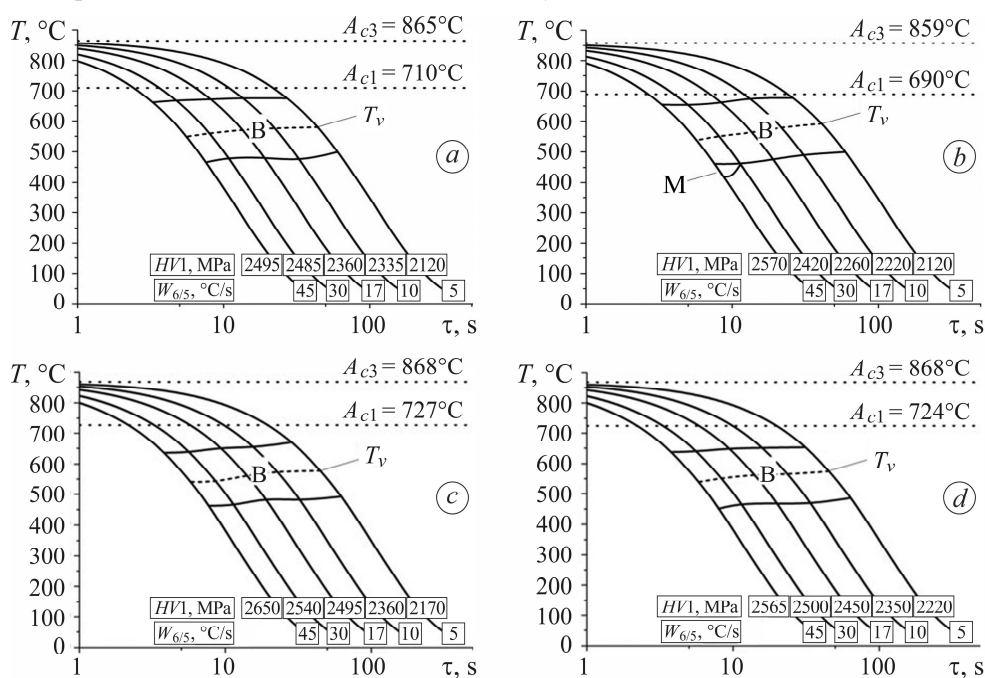


Рис. 2. Термокінетичні діаграми перетворення аустеніту у металі швів: *a* – без модифікування; *b* – модифікованих ZrO_2 ; *c* – TiO_2 ; *d* – Al_2O_3 ; *B* – бейніт, *M* – мартенсит.

Fig. 2. Thermokinetic diagrams of transformation of austenite in the metal of joints: *a* – without modification; *b* – modified ZrO_2 ; *c* – TiO_2 ; *d* – Al_2O_3 ; *B* – bainite, *M* – martensite.

Модифікування металу швів оксидами алюмінію та титану супроводжується зниженням температури завершення бейнітного перетворення (табл. 8). В результаті зростає кількість вуглецю, який дифундує до меж зерен, твердість полігонального фериту (табл. 7) та вміст верхнього бейніту (табл. 6).

Зміни в складі мікроструктури металу швів відповідають результатам визначення їх механічних властивостей. Підвищення твердості полігонального фериту та вмісту верхнього бейніту в складі мікроструктури за модифікування металу швів оксидами алюмінію та титану супроводжується збільшенням показників міцності (див. табл. 2). Модифікування швів оксидами магнію і цирконію сприяє збільшенню вмісту нижнього бейніту в складі мікроструктури та показників в'язкості металу.

Як бачимо (див. табл. 3), інокульовані до зварювальної ванни оксиди відрізняються за рівнем невідповідності параметрам кристалічної ґратки δ -Fe і показником змочування рідким залізом (табл. 4). Оксиди магнію та цирконію, які добре змочуються розплавом заліза і з розміром кристалічної ґратки близьким до параметрів δ -Fe, є центрами зародження кристалів заліза за вищих температур порівняно з металом швів, інокульованих оксидами алюмінію та титану. Це пояснює різницю в розмірах дендритів, яка встановлена під час металографічного аналізу швів (див. табл. 5). Зменшення розмірів інокульованих до ванни тугоплавких оксидів до розмірів вершини дендритів, які зростають в розплаві сталі, підвищує ефективність модифікування.

ВИСНОВКИ

Для розширення бази знань щодо особливостей модифікування металу швів низьколегованих сталей досліджено інокулювання до зварювальної ванни нанорозмірних частинок тугоплавких оксидів Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , ZrO_2 . Виконано металографічні та дилатометричні дослідження зразків металу швів, отримано результати їх механічних властивостей. Встановлено, що інокулювання до зварювальної ванни оксидів з низьким рівнем невідповідності до ґратки δ -Fe та підвищеним змочуванням рідким залізом (MgO , ZrO_2) сприяє зростанню розмірів дендритів, які формуються під час кристалізації розплаву; модифікування металу оксидами MgO , ZrO_2 знижує твердість полігонального фериту та підвищує вміст нижнього бейніту в мікроструктурі швів і стійкість металу швів проти крихкого руйнування, а оксидами Al_2O_3 , TiO_2 сприяє підвищенню твердості полігонального фериту, вмісту верхнього бейніту в мікроструктурі швів та міцності зварних швів низьколегованої сталі.

1. *Super strong and highly ductile low alloy multiphase steels consisting of bainite, ferrite and retained austenite* / A. Varshney, S. Sangal, S. Kundu, and K. Monda // Mater. and Design. – 2016. – № 95. – P. 75–88.
2. *New Advanced Ultra High Strength Bainitic Steels: Ductility and Formability (DUCTAFORM)* / V. Lang, J. Puerta, K. Eriksson, M. Crouvazier, F. G. Caballero, A. J. Ristola, J. Cornide, T. T. Nyo, C. Garcia-Mateo, L. E. Lindgren, A. Hirvi, P. Suikkanen, E. Vuorinen, G. Berglund, S. Allain, T. Mastroiello, L. Jantzen. – Luxembourg: Publ. Office of the European Union, 2013. DOI: 10.2777/14158
3. *Halfa H.* Recent trends in producing ultrafine grained steels // J. of Minerals and Materials. Characterization and Eng. – 2014. – № 2. – P. 428–469.
4. *Formation mechanism and the role of nanoparticles in Fe–Cr ODS steels developed for radiation tolerance* / L. L. Hsiung, M. J. Fluss, S. J. Tumey, B. W. Choi, Y. Serruys, and A. Kimura // Physical Review. – 2010. – **82**. – P. 184103-1–184103-13.
5. *Schneibel J. H. and Kad B. K.* Nanoprecipitates in steels // Proc. of the Twenty First Annual Conf. on Fossil Energy Materials. – April 30–May 2, 2007.
6. *Стеценко В. Ю.* Наноструктурные процессы плавления, кристаллизации и модифицирования металлов // Литье и металлургия. – 2015. – № 3(80). – С. 51–53.
7. *Головко В. В., Степанюк С. Н., Ермоленко Д. Ю.* Дослідження впливу нанорозмірних карбідів титану на формування мікроструктури та властивості зварних швів // Фізична хімія металів та металознавство. – 2012. – № 6. – С. 68–75.
8. *Головко В. В., Штофель О. О., Короленко Д. Ю.* Вплив характеру розподілу неметалевих включень на механічні властивості металу швів низьколегованих сталей // Автоматичне зварювання. – 2023. – № 3. – С. 5–9.
9. *Черепин В. Т.* Экспериментальная техника в физическом металловедении. – К.: Техніка, 1968. – 280 с.
10. *Панасюк А. Д., Фоменко В. С., Глебова Г. Г.* Стойкость неметаллических материалов в расплавах. – К.: Наук. думка, 1986. – 352 с.
11. *Мовчан Б. А., Абитдинов Ш. А.* Движение межфазной границы при кристаллизации сварной точки // Автоматическая сварка. – 1968. – № 12. – С. 4–8.

Одержано 20.06.2023