

ВОЗМОЖНОСТИ НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЯ ДЕНДРИТНОЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛА СВАРНЫХ ШВОВ

В. В. ГОЛОВКО

ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины. 03150, г. Киев, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Показана возможность использования тугоплавких дисперсных соединений для наномодифицирования металла сварных швов. Приведены результаты расчета оптимального размера частиц модификаторов для условий сварочной ванны. Установлено влияние тугоплавких частиц на параметры первичной структуры металла швов. Увеличение размера дендритов, отмеченное в результате введения в сварочную ванну соединений карбида титана и оксида циркония, сопровождается изменением соотношения между содержанием верхнего и нижнего бейнита при сохранении доли мартенсита и аллотриоморфного феррита. В результате увеличиваются как показатели пластичности, так и вязкости металла швов. Библиогр. 14, табл. 4, рис. 3.

Ключевые слова: сварка плавлением, модифицирование металла шва, нанодисперсные частицы, размер частиц, размер дендритов, микроструктура, механические свойства

Стальной прокат остается основным материалом при изготовлении сварных металлоконструкций и в ближайшее время сохранит свою позицию в этой сфере. Постоянно растущие требования к надежности и работоспособности конструкций в сочетании с необходимостью снижения затрат на их изготовление вызвали интенсивный рост применения инновационных решений в сталепрокатном производстве. Современные низколегированные высокопрочные стали имеют субмикронную или микронную структуру, что обеспечивает их высокие служебные свойства, однако, практика показала, что усложнение технологии производства проката вызывает увеличение количества проблем, возникающих при его сварке.

Формирование структуры металла швов начинается в ходе кристаллизации сварочной ванны от границ частично оплавившихся зерен основного металла, но в этом процессе нарушается принцип наследственности. Так, например, при сварке металла с размером зерен до 10 мкм формируется шов, в котором размер зерен может достигать 100 мкм и более. Такое несоответствие связано с тем, что в процессе проката стальная заготовка проходит сложнейшую термомеханическую обработку с различным режимом повторного нагрева и цикличности приложенных усилий с целью получения мелкозернистой структуры. Сварной шов формируется как литой металл, который не подвергается такой обработке, поэтому для измельчения его структуры требуются другие технологические приемы. Для измельчения структуры металла швов низколегированных сталей традиционно используются, помимо варьирования параметрами режима сварки, технологии легирования, микролегирования и модифицирования. Появившись в

конце 1950-х годов и с выходом на рынок проката высокопрочных низколегированных сталей, эти технологии развивались и совершенствовались до последнего времени, однако, на сегодня они значительно исчерпали свои возможности. Как показала практика, повышение уровня легирования приводит к снижению показателей пластичности и вязкости металла, а увеличение содержания модификаторов может привести к охрупчиванию границ зерен. Дальнейшее развитие требует применения новых технологий формирования мелкозернистой структуры металла швов.

Традиционно для этих целей используют процессы модифицирования, которые хорошо изучены, детально описаны (например, в монографии [1]) и широко используются на практике. Развитие разрешающей способности оборудования, используемого для металлографических исследований, способствовало росту публикаций в области наноматериалов и нанотехнологий, в том числе наномодифицирования [2–5].

Процессы модифицирования позволяют изменять величину и форму первичных кристаллов, а проведенные в последние годы исследования [6–10] показали, что использование нанотехнологий, основанное на особенностях физико-химических и поверхностных свойств порошковых материалов, может оказать существенное модифицирующее влияние за счет высокой удельной поверхности наноматериалов и высокой энергетической активности наночастиц.

Исходя из отличий гидродинамической обстановки в сварочной ванне от металлического расплава при выплавке стали, основные возможности влияния на формирование дендритной структуры металла швов связаны с наличием высокоскоростных конвективных потоков у фронта кристалли-

Таблица 1. Время диссоциации включений, с

| Инокулянт | Размер включений, мкм | | | | | | | | | |
|------------------|-----------------------|------|------|------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| | 1,0 | 2,0 | 5,0 | 10 | 20 | 40 | 80 | 120 | 160 | 200 |
| TiC | 0,05 | 0,21 | 1,34 | 5,35 | 21,40 | 85,61 | 342,46 | 770,53 | 1369,8 | 2140,4 |
| TiN | 0,01 | 0,06 | 0,35 | 1,40 | 5,60 | 22,40 | 89,61 | 201,62 | 358,4 | 560,1 |
| TiO ₂ | 0,03 | 0,13 | 0,83 | 3,33 | 13,32 | 53,29 | 213,15 | 479,59 | 852,6 | 1332,3 |

зации, термокапиллярного движения в междендритном пространстве и величиной межфазного натяжения на границе растущего дендрита с металлическим расплавом. Если на первых два фактора можно влиять за счет изменения параметров режима сварки, то последний в значительной мере зависит от наличия поверхностно-активных тугоплавких соединений в слое металлического расплава перед фронтом растущего дендрита. Для повышения эффективности такого влияния размер тугоплавких частиц должен соответствовать размеру вершины растущего дендрита. В процессе кристаллизации ванны при сварке низколегированных высокопрочных сталей формируются дендриты размером 30...40 мкм, на поверхности которых возникают новые центры инициации роста (ветви второго порядка) размером около 10 мкм [11]. Эффективность введения в сварочную ванну (инокулирования) тугоплавких частиц зависит от их размеров, так как слишком мелкие частицы, в связи с высокой интенсивностью их диссоциации в расплаве, могут не оказать влияния на кристаллизацию металла, а слишком большие способны проявить себя как крупные неметаллические включения [5]. Для выбора оптимального размера инокулянтов необходимо определить возможное время существования дисперсных частиц в расплаве металла, т. е. время, в течение которого они могут оказывать влияние на формирование кристаллической структуры сварного шва.

Для выполнения расчетов воспользуемся методикой, предложенной в работе [12]. При сварке низколегированных сталей большое внимание уделяется влиянию неметаллических включений, содержащих соединения титана, на структуру и свойства металла швов. В этой связи рассмотрим возможность использования в качестве дисперсных инокулянтов некоторых тугоплавких соединений титана, физико-химические характеристики которых представлены ниже и использованные для выполнения термодинамических расчетов.

Физико-химические характеристики

| | |
|--|------------|
| Плотность, ·10 ³ , кг/м ³ : | |
| сталь | 7 |
| TiC | 5,4 |
| TiN | 5,4 |
| TiO ₂ | 4,25 |
| Содержание в металле шва, мас. % (кг/м ³): | |
| Ti | 0,04 (2,8) |
| C | 0,07 (4,9) |
| N | 0,01 (0,7) |
| O | 0,06 (4,2) |

| | |
|--|--------|
| Коэффициент диффузии в стали, ·10 ⁻⁹ м ² /с: | |
| Ti | 8 |
| C | 7,9 |
| N | 3,8 |
| O | 4,5 |
| Константа равновесия реакции диссоциации при 1873 К: | |
| TiC | -0,475 |
| TiN | 2,515 |
| TiO ₂ | -2,485 |
| Коэффициент активности в металле шва: | |
| Ti | 8,70 |
| C | 0,29 |
| N | 0,11 |
| O | 1,0 |

Для проведения термодинамических расчетов была принята схема, в соответствии с которой вокруг тугоплавкого включения радиусом r_0 , находящегося в стальном расплаве, образуется переходной слой, содержащий $[i]_{\text{пов}}$ элементов, входящих в состав включения.

Время полной диссоциации включения t рассчитываем из выражения

$$t = \frac{r_0^2 A_i \rho_B}{2 A_B D_i ([i]_{\text{пов}} - [i]_0)}$$

где A_i и A_B — атомные массы элемента, входящего в состав включения и самого включения; $[i]_0$ и D_i — содержание элемента в металлическом расплаве и коэффициент его диффузии в этом расплаве; ρ_B — плотность включения.

По данным, приведенным в литературе [13], время существования сварочной ванны в зависимости от параметров режима сварки может находиться в пределах от 2 до 15 с. В табл. 1 приведены результаты расчета времени, необходимого для полной диссоциации инокулянтов в стальном расплаве при отсутствии перемешивания.

Наличие интенсивных потоков расплавленного металла в сварочной ванне, скорость которых может на порядок превышать скорость сварки [13], значительно повышают скорость диссоциации частиц. Оценочные расчеты, выполненные по методике [12], показывают, что активность процессов диссоциации в этом случае может возрасти на два порядка по сравнению со стационарными условиями.

Исходя из полученных в результате проведенных расчетов данных, можно сделать следующие выводы: во-первых, для сохранения инокулянтов как активных центров влияния на процессы кристаллизации металла сварочной ванны целесообразно вводить их в виде дисперсных частиц

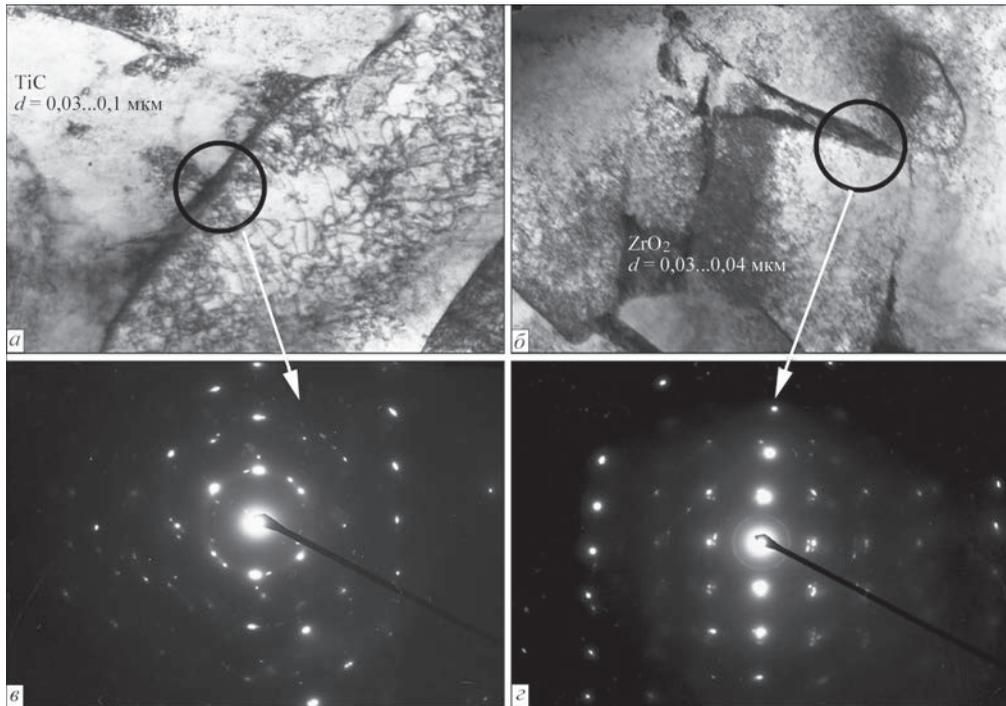


Рис. 1. Тонкая структура металла сварных швов типа 12ГН2ХМ, содержащих включения TiC (а, ×37000), ZrO₂ (б, ×20000); в, г — дифракционная картина участков с включениями

тугоплавких кристаллических соединений размером не менее 0,2 мкм (200 нм); во-вторых, использование для этих целей соединений TiN не позволяет достигнуть поставленных целей, так как включения размером до 50 мкм практически полностью растворяются в стальном расплаве, а присутствие в структуре металла швов более крупных включений может вызвать снижение уровня показателей их пластичности и вязкости.

В процессе роста твердой фазы в металлическом расплаве на межфазной границе образуется слой металла с повышенным содержанием ливирующих элементов, который определяет энергию межфазного взаимодействия на границе «жидкое – твердое», а, следовательно, величину переохлаждения и скорость кристаллизации, в соответствии с выражением

$$\Delta T = \frac{\sigma_{l-s} T_l}{r \rho q_s},$$

где σ_{l-s} — величина межфазного натяжения на границе «жидкое–твердое»; T_l — температура ликвидуса металлического расплава; r — критический радиус зародыша твердой фазы; ρ и q_s — плотность и удельная теплота кристаллизации металла.

При контакте тугоплавкого включения с границей растущего дендрита меняется состав пограничного слоя за счет обогащения продуктами диссоциации включения, что может быть описано выражением

$$\Delta T = \frac{m C_0 (1-k)}{k D},$$

где m — тангенс угла наклона линии ликвидуса сплава; C_0 — исходное содержание примеси в расплаве; k и D — коэффициенты распределения и диффузии примеси в расплаве.

Изменяя величину межфазного натяжения на границе «жидкое – твердое», включения могут влиять на скорость роста и морфологию дендритов в затвердевающем металле, и чем ближе будут размеры центров инициации роста дендрита и неметаллического включения, тем более заметным будет это влияние.

На рис. 1 показаны образцы структуры металла швов, полученных при дуговой сварке высокопрочной низколегированной стали с введением в сварочную ванну тугоплавких неметаллических включений. Проводили исследования образцов наплавленного металла, полученных без введения наномодификаторов (швы НМ-0), а также с введением тугоплавких соединений карбида титана (швы TiC) и оксида циркония (швы ZrO₂). Частицы оксида циркония и карбида титана размером до 200 нм вводили через сердечник порошковой проволоки, которую подавали в сварочную ванну в виде присадки. Металлографические исследования с использованием просвечивающей электронной микроскопии*, выполненные на приборе JEM-200 CX (фирмы JEOL) при ускоряющем напряжении 200 кВ показали, что введенные дисперсные включения не диссоциируют полностью в жидком металле и располагаются на границах

* Исследования выполнены д-ром техн. наук Л. И. Маркашовой.

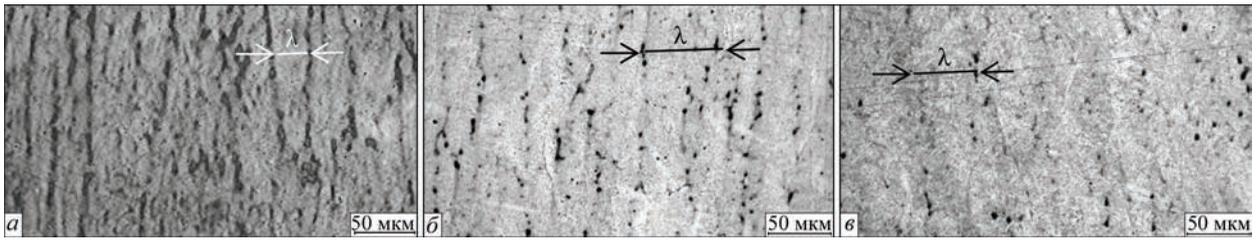


Рис. 2. Дендритная структура металла сварных швов: а — NM-0; б — TiC; в — ZrO₂ (λ — размеры столбчатых дендритов)

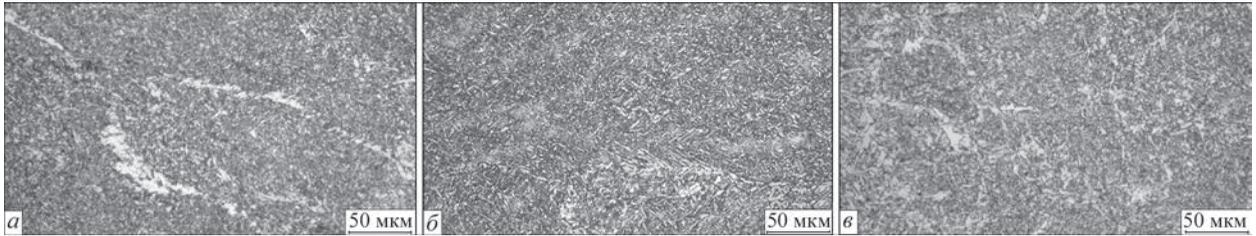


Рис. 3. Вторичная структура металла сварных швов: а — NM-0; б — TiC; в — ZrO₂

Таблица 2. Содержание основных структурных составляющих металла швов

| Шов | Доля составляющих в микроструктуре швов, % | | | |
|------------------|--|----|----|----|
| | Бн | Бв | М | Ф |
| NM-0 | 25 | 60 | 10 | 5 |
| ZrO ₂ | 65 | 20 | 10 | 5 |
| TiC | 50 | 30 | 10 | 10 |

зерен вторичной структуры. При введении в сварочную ванну дисперсных тугоплавких соединений размером не более 200 мкм на границах зерен вторичной структуры были выявлены соответствующие соединения размером от 30 до 100 нм, что свидетельствует о достаточно высокой стойкости этих включений как в жидких, так и в твердых стальных растворах.

Для выяснения вопроса о возможном влиянии этих включений на дендритную структуру исследовали первичную структуру металла шва на полированных образцах, протравленных в кипящем насыщенном растворе пикрата натрия (C₆H₂(NO₂)₃ONa) в воде. Исследовали микроструктуру последнего прохода металла многопроходного шва (литая структура). Образцы вырезали в направлении, перпендикулярном продольной оси шва, таким образом, чтобы на поверхности шлифа было видно дендриты, которые вырастали в направлении наибольшего термического градиента в сварочной ванне. При исследо-

Таблица 3. Механические свойства металла швов

| Шов | σ _в | σ _{0,2} | δ | ψ | KCV, Дж/см ² при T, °C | | | |
|------------------|----------------|------------------|------|----|-----------------------------------|----|-----|-----|
| | МПа | | | | % | | | |
| NM-0 | 788 | 739 | 11,4 | 35 | 20 | 0 | -20 | -40 |
| ZrO ₂ | 645 | 556 | 21 | 60 | 60 | 58 | 57 | 52 |
| TiC | 728 | 665 | 19 | 61 | 116 | 96 | 98 | 82 |
| | | | | | 82 | 72 | 63 | 52 |

Таблица 4. Химический состав металла швов

| Шов | C | Si | Mn | S | P | Ni | Mo | Al | Ti | Zr |
|------------------|-------|-------|------|-------|-------|------|------|-------|-------|------|
| NM-0 | 0,050 | 0,290 | 1,32 | 0,024 | 0,014 | 2,19 | 0,27 | 0,039 | 0,019 | н/о |
| ZrO ₂ | 0,053 | 0,138 | 0,94 | 0,020 | 0,024 | 1,55 | 0,23 | 0,021 | 0,005 | 0,06 |
| TiC | 0,046 | 0,340 | 1,39 | 0,021 | 0,019 | 1,70 | 0,24 | 0,033 | 0,011 | н/о |

вании первичной структуры по изображениям, полученным методом оптической металлографии**, которые выполнены на оптическом микроскопе НЕОРНОТ 30, определяли размеры столбчатых дендритов (размеры λ на рис. 2).

Результаты анализа показали, что присутствие в сварочной ванне наноразмерных тугоплавких соединений оказывает модифицирующий эффект на размеры дендритов. Если в исходном металле (шов NM-0) усредненная ширина дендритов составляла 25 мкм, то в результате введения наноразмерных соединений карбида титана (шов TiC) и оксида циркония (шов ZrO₂) этот показатель возрос до уровня 44 и 37 мкм, соответственно.

Изменение морфологии дендритов сказалось на формировании вторичной структуры (рис. 3, табл. 2) и уровне механических свойств металла швов (табл. 3). Из приведенных в табл. 2–4 данных видно, что введение наномодификаторов практически не сказалось на химическом составе металла швов, но при этом заметно изменился состав их структурных составляющих.

Увеличение размера дендритов, отмеченное в результате введения в сварочную ванну соединений карбида титана и оксида циркония, сопровож-

** Исследования выполнены канд. техн. наук Д. Ю. Ермоленко.

ждається изменением соотношения между содержанием бейнита верхнего (Бв) и нижнего (Бн) при сохранении доли мартенсита (М) и аллотриоморфного феррита (Ф). В результате увеличиваются как показатели пластичности, так и вязкости металла швов (табл. 3).

В настоящей работе не рассматривались вопросы, связанные с технологией ввода модификаторов в сварочную ванну, выбором их типа, размеров и состава. Эти вопросы относятся к тематике последующих исследований. В данной работе отражены возможности использования тугоплавких дисперсных соединений для наномодифицирования металла сварных швов.

Список литературы/References

1. Goldshtejn, Ya.E., Mizin, V.G. (1986) *Modification and microalloying of cast iron and steel*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
2. Hashimoto, M. (2005) Advances in nano-level materials characterization technology. *Nippon Steel Technical Report*, 91(1), 2-6.
3. Suito, H., Ohta, H., Morioka, S. (2006) Refinement of solidification microstructure and austenite grain by inclusion particles. *ISIJ Int.*, 46(6), 840-846.
4. Davydov, S.V. (2006) Nanomodifier as a tool of genetic engineering of structural state of cast iron melt. In: *Proc. of Casting Council No. 1 on Modification as an Effective Method for Improvement of Quality of Cast Irons and Steels*. Chelyabinsk, Chelyabinsky Dom Pechati [in Russian].
5. Ryabtsev, I.A., Kondratiev, I.A., Gadzyra, N.F. et al. (2009) Effect of ultra-dispersed carbides contained in flux-cored wires on properties of heat-resistant deposited metal. *The Paton Welding J.*, 6, 10-13.
6. Saburov, V.P., Eremin, E.N., Cherpanov, A.N., Minnekhanov, G.N. (2002) *Modification of steels and alloys by disperse inoculants*. Omsk, Izd. OmGTU [in Russian].
7. Bolshakov, V.I., Kalinin, A.V. (2016) Particularities of structure formation of modified Si-Mn steels. *Stroitelstvo, Materialovedenie, Mashinostroenie*, 89, 24-29 [in Russian].
8. Borisenko, V.E., Tolochko, N.K. (2008) *Nanomaterials and nanotechnologies*. Minsk, Izd. Tsentr BRU [in Russian].
9. Golovin, Yu.I. (2003) *Introduction to nanotechnology*. Moscow, Mashinostroenie [in Russian].
10. Bolshakov, V.I., Tushinsky, L.I. (2010) *Structural theory of hardening of structural steels and other materials*. Dnepropetrovsk, Izd. Svidler.
11. Vanovsek, W., Bernhard, C., Fiedler, M., Posch, G. (2012) Influence of aluminum content on the characterization of microstructure and inclusions in high-strength steel welds. *Weld. World*, 57(1), 73-83.
12. Cherepanov, A.N., Afonin, Yu.V., Malikov, A.G., Orishich, A.M. (2008) About application of refractory compounds in laser welding and treatment of metals and alloys. *Tyazholoe Mashinostroenie*, 4/2, 25-26 [in Russian].
13. Grigoryan, V.A., Stomakhin, A.Ya., Ponomarenko, A.G. et al. (1989) *Physicochemical calculations of electric steel-making processes*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
14. Erokhin, A.A. (1973) *Principles of fusion welding. Physicochemical fundamentals*. Moscow, Mashinostroenie [in Russian].

МОЖЛИВОСТІ НАНОМОДИФІКУВАННЯ ДЕНДРИТНОЇ СТРУКТУРИ МЕТАЛУ ЗВАРНИХ ШВІВ

В. В. ГОЛОВКО

ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Показана можливість використання тугоплавких дисперсних сполук для наномодифікування металу зварних швів. Наведено результати розрахунку оптимального розміру часток модифікаторів для умов зварювальної ванни. Встановлено вплив тугоплавких частинок на параметри первинної структури металу швів. Збільшення розміру дендритів, зазначене в результаті введення в зварювальну ванну з'єднань карбиду титану та оксиду цирконію, супроводжується зміною співвідношення між вмістом верхнього та нижнього бейниту при збереженні частки мартенситу та аллотриоморфного фериту. В результаті збільшуються як показники пластичності, так і в'язкості металу швів. Бібліогр. 14, табл. 4, рис. 3.

Ключові слова: зварювання плавленням, модифікування металу шва, нанодисперсні частки, розмір часток, розмір дендритів, мікроструктура, механічні властивості

POSSIBILITIES OF NANOMODIFICATION OF DENDRITE STRUCTURE OF WELD METAL

V. V. GOLOVKO

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine. 11 Kazimir Malevich Str., 03150, Kyiv, Ukraine.

E-mail: office@paton.kiev.ua

Possibility of application of refractory disperses compounds for nanomodification of weld metal was shown. The results of calculation of the optimum size of modifier particles for weld pool conditions are given. Effect of the refractory particles on the parameters of weld metal primary structure was determined. Increase of dendrite size, noted as a result of addition into a weld pool of titanium carbide and zirconium oxide compounds, is accompanied by change of relationship between content of upper and lower bainite preserving fraction of martensite and xenomorphic ferrite. Indices of ductility as well as toughness of weld metal increase as a result. 14 Ref., 4 Tabl., 3 Fig.

Keywords: fusion welding; weld metal modification, nanodisperse particles, particle size, dendrite size, microstructure, mechanical properties

Поступила в редакцію 05.07.2018