

## КЛАСИФІКАЦІЯ СПОСОБІВ МОДИФІКУВАННЯ ТА МІКРОЛЕГУВАННЯ НАПЛАВЛЕНОГО МЕТАЛУ (Огляд)

А.А. Бабінець, І.О. Рябцев

ІЕЗ ім. С.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: [office@paton.kiev.ua](mailto:office@paton.kiev.ua)

Виконано літературний огляд основних способів модифікування та мікролегування наплавленого металу. Показано, що на відміну від терміну «мікролегування», під терміном «модифікування» слід розглядати не тільки спосіб введення малих добавок хімічних елементів або їх з'єднань в наплавлений метал, а й різноманітні фізичні впливи чи технологічні процеси, дія яких направлена на досягнення тієї ж мети – подрібнення мікро- та макроструктури металу, очищення границь зерен та приграничних зон, підвищення комплексу технологічних, механічних і експлуатаційних властивостей сталей та сплавів. Прикладами таких фізичних впливів є застосування вібрацій до виробу в процесі наплавлення; введення енергії від імпульсного джерела нагрівання; імпульсна подача електродного або присадного дроту; застосування джерел з модуляцією зварювального струму; зовнішній електромагнітний вплив і т.п. Наведено класифікацію способів модифікування в залежності від схеми їх реалізації та впливу на властивості наплавленого металу. Показано основні переваги та недоліки способів введення модифікуючих та мікролегуючих добавок в наплавлений метал. Визначено, що з розглянутих способів модифікування найбільш простим і раціональним є хімічний спосіб – шляхом введення елементів-модифікаторів в наплавлений метал безпосередньо через шихту порошкових електродних дротів. Даний спосіб технологічно і економічно простий і універсальний та може використовуватися із незначними змінами при електродуговому, електрошлаковому та плазмовому наплавленні. Бібліогр. 33, табл. 1, рис. 3

*Ключові слова:* дугове наплавлення, наплавлений метал, порошковий дріт, модифікування, мікролегування, структура металу, експлуатаційні властивості

Широко відомо, що «мікрівміст» хімічних елементів або їх з'єднань в металі або сплаві може істотно впливати на характер кристалізації металу, форму і склад неметалевих включень, будову границь зерен і приграничних зон, зварюваність, прогартовуваність, термо- і зносостійкість та ін. – тобто на цілу гаму технологічних і службових властивостей [1].

Одним з ефективних, як з економічного, так і технологічного боку, способів управління «мікрівмістом» металу при електродуговому наплавленні є його модифікування та мікролегування. Дослідження цієї проблеми достатньо широко освітлено в літературі стосовно модифікування сталей та сплавів, які отримують методами лиття, а також стосовно зварних швів. Водночас, інформація про застосування різних способів модифікування та мікролегування при наплавленні є досить розрізною, тому мета даної роботи, яка полягає в аналізі основних способів модифікування та мікролегування, які можна застосувати при різних способах наплавлення, а також їх основних переваг та недоліків, очевидно, є достатньо актуальною.

Незважаючи на те, що часто під термінами «модифікування» і «мікролегування» розуміють схожі процеси, які полягають у введенні в метал невеликих кількостей певних елементів, які змінюють структуру і властивості металу, ця думка не зовсім точна [2].

Процес модифікування металу відомий досить давно. Згідно з даними [3], цей процес спочатку застосовувався для отримання високоякісного чавуну з застосуванням у якості модифікаторів силікокальцію та феросиліцію. Разом з тим, на сьогоднішній день існує кілька думок про те, що саме слід розуміти під терміном «модифікування». Так, згідно з [2, 4], модифікування – це процес активного регулювання первинної кристалізації та/або зміни ступеня дисперсності фаз, які кристалізуються, шляхом введення в розплав малих добавок окремих елементів або їх з'єднань. У роботі [5], під модифікуванням автори розуміють дещо більше, а саме будь-який технологічний процес одержання сплавів із дрібнозернистою структурою заради підвищення їх механічних, технологічних і експлуатаційних властивостей. Під такими процесами автори розуміють будь-які хімічні чи фізичні способи впливу на структуру і властивості металів або сплавів: введення добавок-модифікаторів; застосування різних фізичних впливів (вібраційне, ультразвукове або електромагнітне перемішування) або комбінацію вищенаведеного.

На відміну від модифікування, під мікролегуванням прийнято розуміти спосіб введення окремих елементів або їх з'єднань, залишковий вміст яких не перевищує 0,1 %, які чинять значний вплив на процеси, що протікають у твердій фазі (на фазовий склад сплавів, розмір вторинного аустенітного зерна, будову і чистоту границь

і приграничних зон і т.ін.) [4]. На думку автора роботи [2], часто в термін «мікролегування» помилково включають процеси розкислення і модифікування, які відрізняються механізмом впливу на структуру й властивості сталі та сплавів. Роль малих добавок при мікролегуванні проявляється переважно в результаті їх впливу на твердий стан металу (утворення твердого розчину впровадження або заміщення; розмір вторинних зерен; дисперсність, форму і розподіл неметалевих включень; будову меж і тонкої структури зерен; зниження негативного впливу шкідливих домішок, тощо).

Таким чином, під терміном «модифікування» слід розуміти сукупність будь-яких хімічних, фізичних чи комплексних процесів, що впливають на кінцеву структуру й властивості металу (сплаву). Під терміном «мікролегування» слід розуміти метод впливу на структуру й властивості металу (сплаву) тільки за рахунок введення в його склад малих добавок ( $\leq 0,1\%$ ) елементів або їх з'єднань, які значно впливають на процеси, що протікають у твердій фазі.

**Класифікація способів модифікування.** Способи модифікування наплавленого металу можна розділити на три основні групи: хімічні (введення модифікуючих добавок), фізичні (застосування зовнішніх фізичних впливів) та комбіновані.

**1. Хімічні способи модифікування.** В даному випадку відбувається введення в наплавлений метал певної кількості хімічних елементів або їх з'єднань для досягнення сприятливих змін структури металу та його властивостей. Елементи-модифікатори в залежності від їхньої дії можна розділити на чотири класи [5, 6]:

– модифікатори 1-го роду, що підвищують змочуваність однієї складової сплаву іншою, тобто, які знижують поверхневий натяг на границі між ними, й тим самим полегшують утворення твердої фази, що контактує з рідкою;

– модифікатори 2-го роду, що є безпосередніми зародками кристалізації. Однак вони можуть бути такими досить умовно – у випадку коли температура розплаву настільки близька до температури затвердіння модифікаторів, що вона буде недостатньою для розплавлення введених у ванну модифікаторів;

– модифікатори 3-го роду (інокулятори), що змінюють структуру за рахунок зменшення перегріву рідкого металу, який кристалізується. Вищий темп охолодження сприяє росту швидкості кристалізації й зменшенню розвитку ліквідаційних процесів, що сприятливо позначається на структурі;

– комплексні модифікатори, які являють собою комплекс із двох і більше модифікаторів з одного

або різних класів елементів із наведених вище. Зазвичай дія таких модифікаторів, в залежності від їх типу, проявляється більш інтенсивно та комплексно, одночасно впливаючи на механічні, технологічні і експлуатаційні властивості металу.

Слід також зазначити, що характер дії модифікаторів 1-го роду може змінюватися при утворенні хімічних з'єднань модифікатора з іншими елементами. Нове хімічне з'єднання буде в остаточному підсумку відігравати роль самостійного модифікатора вже 2-го роду. Ці з'єднання при одних умовах можуть бути поверхнево-активними, а при інших навпаки – інактивними. Так, наприклад, бор, який зазвичай являє собою модифікатор 1-го роду, у сталі може утворювати стійке хімічне з'єднання із залізом –  $FeB_2$ , яке служить центром кристалізації як модифікатор 2-го роду [5]. Найменування деяких хімічних елементів або їх з'єднань, які часто застосовуються для модифікування та мікролегування, а також їх основні фізичні властивості наведені в таблиці [7, 8].

*1.1. Модифікатори 1-го роду.* До модифікаторів такого типу відносять домішки, необмежено розчинні в рідкій фазі й мало розчинні у твердій фазі (0,001...0,1 %). Ці домішки у свою чергу можна розділити на два типи: такі, що не змінюють поверхневі властивості фази, яка кристалізується – «а», і такі, що змінюють поверхневий натяг на границі розплав-кристал – «б». Розчинні домішки типу «а» можуть гальмувати ріст твердої фази тільки за рахунок концентраційного бар'єра на **Фізичні властивості хімічних елементів (з'єднань)-модифікаторів [7, 8]**

Модифікатор	Температура плавлення, К	Температура кипіння, К	Щільність, г/см <sup>3</sup>
Mg	923	1363	1,738
Ba	1002	2170	3,500
Sr	1042	1657	2,540
Ce	1071	3740	6,757
Ca	1115	1757	1,550
La	1194	3730	6,150
Pr	1204	3785	6,773
Y	1795	3611	4,470
SiO <sub>2</sub>	1983	2503	2,650
Zr	2125	4650	6,506
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2345	3250	3,950
B	2349	4200	2,340
SiC	3003	3103	3,210
VC	3083	4173	5,770
WC	3143	6273	15,630
TiN	3203	Немає даних	5,400
ZrN	3253	—	7,090
TiCN	3400	—	5,120
TiC	3533	4573	4,930
NbC	3763	4573	7,820
ZrC	3805	5373	6,730

границі кристал-розплав, при цьому не відбувається зміни енергетичних характеристик процесу [5].

Домішки типу «б» зазвичай називають поверхнево-активними, вони вибірково концентруються на поверхні кристалів (дендритів). Поверхнево-активні речовини здатні створити суцільний адсорбційний шар. Це означає, що при практичній відсутності розчинності поверхнево-активного модифікатора у твердій фазі навколо неї формується оболонка рідини, збагачена елементами модифікатора [5].

Введення модифікаторів 1-го роду супроводжується зміною поверхневого натягу й енергії активації в протилежних напрямках. Це ускладнює їхній спільний вплив на кристалізацію й розмір зерна. Найбільш характерний для модифікаторів 1-го роду ефект подрібнювання макрозерна. Оскільки підвищення енергії активації через адсорбцію домішки на гранях кристалів сприяє зниженню швидкості росту кристалів, то це викликає огрубіння дендритної будови зерна. Таким чином, під дією модифікаторів 1-го роду одночасно подрібнюється макрозерно але укрупнюється мікрозерно, тобто виявляється комплексний вплив на макро- і мікроструктуру [5].

*1.2. Модифікатори 2-го роду.* На параметри кристалізації і макроструктуру можуть впливати введені в розплав тверді частки. При цьому ряд дослідників зв'язують цей вплив саме з контактною дією на процес зародження центрів кристалізації. Пояснюються це тим, що при введенні в розплав нерозчинної домішки із властивостями, близькими до властивостей речовини, яка кристалізується, відбувається істотне зниження інтервалу метастабільності розплаву. Такі домішки називають ізоморфними з речовиною, що кристалізується, вони мають параметри кристалічної решітки, близькі до параметрів цієї речовини, і вважається, що вони як і модифікатори 1-го роду, забезпечують подрібнювання макрозерна. Зазвичай вміст модифікаторів цього типу обмежений 0,1 % [5].

На основі узагальнення різних робіт сформульовані наступні умови для вибору нерозчинних часток з найбільшою модифікуючою здатністю при наплавленні [5]: використання тугоплавких нерозчинних з'єднань; використання дисперсних часток з великою сумарною поверхнею розділу фаз; бажано, щоб частки мали металеві властивості (по типу хімічного зв'язку); найбільш ефективні частки стійких хімічних з'єднань, які будуть утворюватися в зварювальній ванні в результаті взаємодії з одним з компонентів або основою сплаву.

*1.3. Модифікатори 3-го роду (інокулятори).* Для підвищення якості наплавленого металу при наплавленні та зварюванні часто застосовують спеціально підготовлені порошки мікро- та нано-

розмірів з тугоплавких з'єднань різних елементів. Введені в зварювальну ванну вони рівномірно розподіляються за обсягом рідкого металу і служать ефективними центрами кристалізації металевих ванни. Згідно даних [5], введення інокуляторів в розплав, що кристалізується, забезпечує підвищення однорідності й дисперсності литої структури, оптимізацію форми й розподілу неметалічних включень, зменшення кількості деяких дефектів, що суттєво підвищує рівень та ізотропність властивостей металу.

Однак, незважаючи на поліпшення макроструктури, використання, наприклад, металевих порошків, литого дробу та інших подібних добавок в якості інокуляторів при електрошлаковому наплавленні, може приводити до збільшення забруднення сталі неметалічними включеннями – в основному оксидами. Це пов'язано з недостатньо відпрацьованою технологією введення інокуляторів, складністю їх одержання та зберігання, адже для них необхідний захист від окислювання при зберіганні, транспортуванні й введенні в рідку ванну [5].

*1.4. Комплексні модифікатори.* Основними перевагами застосування комплексних добавок-модифікаторів є той факт, що спільна дія двох і більш елементів-модифікаторів підсилює ефект, одержуваний при використанні одиночного модифікатора. Це пов'язане з відзначеним вище процесом зародження центрів кристалізації на нерозчинних домішках у шарі рідкої фази з дифузійним переохолодженням, обумовленим введенням розчинної домішки (особливо поверхнево-активної) [5]. Розрізняють комплексні модифікатори трьох типів: рафінуючі, зміцнюючі та рафінуюче-зміцнюючі. Особливістю модифікування сталей комплексними модифікаторами є те, що паралельно із подрібнюванням структури змінюється природа й форма неметалічних включень, знижується рівень забруднення границь зерен неметалічними включеннями, підвищується рівномірність розподілу структурних складових і т. ін. [5].

**2. Фізичні способи модифікування.** Основні способи, що застосовуються при наплавленні, які можуть бути віднесені до даного типу модифікування та спрямовані на подрібнювання структури металу, досить широко відомі й достатньо освітлені в технічній літературі. Це, зокрема, застосування вібрацій до виробу в процесі наплавлення; введення енергії від імпульсного джерела нагрівання; імпульсна подача електродного або присадного дроту; застосування джерел з модуляцією зварювального струму, а також у ряді випадків введення окремих теплових джерел, що впливають на зону термічного впливу близько до лінії зварного шва (наплавленого валика); зовнішній електромагнітний вплив і т.п. Проводити детальний огляд кож-

ного з перерахованих способів в даній статті нераціонально, тому коротко зупинимося на декількох процесах, які дозволяють досить суттєво впливати на структурний стан сталей та сплавів і, відповідно, їхні властивості, і можуть бути використані при наплавленні.

*2.1. Низькочастотна вібрація й механічне перемішування рідкої ванни.* Вібрація є способом примусового перемішування рідкої ванни. Частота вібрації звичайно становить 1...30 Гц при змінній амплітуді, внаслідок чого руйнуються великі дендрити в процесі затвердіння, їх уламки сприяють зародженню нових центрів кристалізації, що веде до подрібнення макроструктури та посилення процесів дегазації рідкої ванни [9, 10].

*2.2. Електромагнітне перемішування.* Даний спосіб вперше набув застосування при безперервному розливанні сталевих злитків, а потім став використовуватися і при зварюванні та наплавленні. Спосіб забезпечує руйнування дендритів на фронті кристалізації й розподіл їх уламків по всьому об'єму рідкої ванни, викликає зниження й вирівнювання температури в об'ємі ванни й розширення області переохолодженого рідкого металу. Число центрів кристалізації зростає в прямій залежності від потужності, яка подається на індуктор, і, отже, від швидкості руху рідкої фази [11, 12].

Одним з прикладів застосування електромагнітного перемішування є використання струмопровідного кристалізатора (СПК) при електрошлаковому наплавленні [13]. В даному випадку в кристалізаторі відбувається обертання шлакової ванни в горизонтальній площині, обумовлене взаємодією магнітних полів шлакової ванни та струмопідвідної секції кристалізатора. Обертання шлакової ванни призводить до того, що частки присадного матеріалу, які подаються в шлакову ванну, повністю розплавляються і метал краще рафінується. Крім того, обертання ванни забезпечує більш дрібнозернисту структуру наплавленого металу.

*2.3. Ультразвукова обробка.* Даний спосіб передбачає вплив на рідку ванну механічних коливань високої частоти. На рідину чиниться змінний за знаком тиск, що приводить до її розриву з утворенням дрібних порожнин – ультразвукової кавітації. Вона може приводити до руйнування первинних дендритів і фазових складових. Їхнє дроблення й рівномірний розподіл уламків створюють додаткові центри кристалізації й приводять до подрібнювання макрозерен. Величина зерна зменшується зі збільшенням потужності, що вводиться у ванну, особливо після досягнення порогу кавітації [14]. За деякими даними [5], на відміну від електромагнітного перемішування при

ультразвуковій обробці не тільки не розвивається об'ємна кристалізація й пов'язані з нею небажані явища, а навпаки, одночасно з подрібнюванням зерна зменшується розмір дендритних гнізд внаслідок скорочення перехідної зони.

*3. Комбіновані способи модифікування.* В даному випадку одночасно застосовують хімічні добавки-модифікатори з фізичними впливами та технологічними прийомами, завдяки чому підсилюється ефект від дії елементів-модифікаторів і створюється можливість одержання особливо-дрібних і спеціальних структур. Наприклад, при введенні поверхнево-активних модифікаторів і застосуванні ультразвукової обробки, остання впливає на енергію зародкоутворення таким чином, що модифікуюча добавка більш рівномірно адсорбується на зародках докритичного розміру й підвищує їхню стійкість [15]. Вибір раціонального способу фізичного впливу та елемента-модифікатора у кожному конкретному випадку доцільно проводити, виходячи з мети фізичного впливу (підвищення механічних, технологічних, експлуатаційних властивостей одержуваної кінцевої продукції, тощо), а також практичної реалізації й економичності способу впливу.

**Технології введення модифікуючих добавок при хімічних способах модифікування.** В даний час для процесів наплавлення та зварювання достатньо широко використовуються саме хімічні способи модифікування структури наплавленого металу й зварних швів, шляхом введення в зварювальну ванну порошків тугоплавких хімічних з'єднань. Це дозволяє забезпечити подрібнювання структури металу та формування нових зміцнюючих фаз, що сприяє підвищенню експлуатаційних характеристик металу [16].

Існує досить багато методів введення модифікуючих добавок у зварювальну ванну: через електродні чи присадні порошкові дроти та стрічки; покриття електродів; суцільні чи порошкові присадні прутки і дроти, які вкладаються безпосередньо у зазор при зварюванні; керамічний флюс і т.д.

При цьому частково залишається невирішеною проблема збереження у зварювальній ванні ультрадисперсних часток, які активно дисоціюють у процесі наплавлення, тому що введення модифікаторів безпосередньо у зварювальну ванну через флюс або електродний дріт менш ефективно аніж при литті, через високу температуру в зоні зварювання [17]. Адже широко відомо, що температура в стовпі дуги, через яку проходить розплавлена крапля металу, може досягати 5000...6000 К, при цьому температура самої краплі досягає 2300...2700 К. Тому одним зі способів підвищення ефективності модифікування наплавленого металу при дуговому наплавленні є використання в

якості модифікаторів елементів і з'єднань, що мають високу температуру плавлення (вище 2700 К).

Розглянемо основні відомі способи введення модифікуючих добавок у наплавлений метал, а також їх переваги й недоліки.

**1. Введення модифікаторів, що містяться в шихті порошкових дротів, безпосередньо через дугу.** Незважаючи на відзначені вище недоліки процесу модифікування металу при проходженні добавок-модифікаторів безпосередньо через зварювальну дугу, такий метод досить часто застосовується через його відносну простоту й доступність.

Так, у роботі [18] була розроблена комплексна лігатура, що містить ітрій, церій та рідкоземельні елементи, яка успішно застосовувалася в шихті самозахисних порошкових дротів ПП-АН155 і ПП-АН156 для наплавлення інструментів гарячого деформування металу (різні формувальні й прокатні валки, ножі гарячого різання й т.п.) і порошкового дроту ПП-АН163 для наплавлення під флюсом гребних валів і інших деталей. Як показали промислові випробування, модифікування й мікролегування наплавленого металу дозволило підвищити стійкість цих інструментів на 20-30 %.

У роботі [19] модифікування металу з метою підвищення його зносостійкості успішно здійснювалося шляхом введення до складу шихти порошкового дроту фторцирконату калію. Модифікування сталі цирконієм шляхом додавання до складу електродного дроту порошоків феросплаву системи легування Fe-Si-Zr також успішно застосовувалося в роботі [20].

На думку авторів роботи [21], при використанні бору в якості модифікатора найбільш перспективно виглядає його використання в шихті електродних порошкових дротів, тому що використання дроту суцільного перетину вимагає збільшення вмісту в ньому бору й титану, у результаті чого підвищується твердість і жорсткість дроту. А введення мікродобавок бору в наплавлений метал через флюс представляється недостатньо надійним через низьку металургійну активність бору.

У роботах [22, 23] модифікування наплавленого металу виконували шляхом додавання в шихту порошкових електродних дротів порошоків карбідів титану та вольфраму та нітриду бору. В цих випадках для підвищення ефекту модифікування використовували так звані мікрохолодильники (див. нижче).

Як бачимо, незважаючи на негативний вплив високих температур у дуговому проміжку, спосіб модифікування шляхом введення модифікуючих елементів у шихту порошкових електродних дротів досить успішно використовується. За даними роботи [24] для того, щоб ефект від введення у

зварювальну ванну добавок-модифікаторів через шихту порошкових дротів був більш відчутним, розміри дисперсних часток тугоплавких з'єднань повинні складати 50...300 мкм. Крім того, на думку авторів роботи [25] для гарантованого переходу модифікуючих компонентів з електродних матеріалів у наплавлений метал, слід використовувати такі процеси, в яких реалізується малопотужний і короткочасний термічний цикл і формується зварювальна ванна невеликого об'єму.

**2. Застосування «мікрохолодильників».** Щоб зменшити перегрів і розплавлення модифікуючих добавок, які потрапляють у зону дуги, у роботі [22] було запропоновано застосовувати добавки-модифікатори в суміші з холодними макрочастками (мікрохолодильниками) із дротової крихти розмірами 2x2 мм, які подаються в суміші з модифікаторами у вигляді присадного матеріалу.

Така ж ідея була реалізована в декількох роботах при наномодифікуванні зварних швів [6] і наплавленого металу [26]. Для збереження активності модифікуючих наночасток і прикріплення їх до макрочасток, що виконують роль мікрохолодильників, проводилася механохімічна обробка порошкової суміші з макро- і наночасток у високоенергетичних планетарних млинах. Зокрема, у роботі [26] у шихту експериментальних порошкових дротів в якості модифікатора вводили композиційні мікрогранули на основі нікелю, у яких утримувалися наночастки (розмір до 100 нм) карбонітрида титану.

Крім того, згідно даних робіт [3, 17], зменшення розмірів добавок-модифікаторів до нанорівня дозволяє підвищити їхню ефективність. Чим менше розміри модифікуючих часток, а отже і центрів кристалізації, тим менше зерно металу шва, і тим менше коефіцієнт інтенсивності напружень. Подрібнювання розмірів часток модифікатора підвищує питому енергію співударяємих часток і збільшує імовірність хімічної взаємодії між ними з утворенням міцних зв'язків і більш ефективного подрібнення структури металу (рис. 1).

**3. Застосування додаткового електродного або присадного дроту.** Підвищити ефективність модифікування металу можна шляхом введення модифікуючих добавок у низькотемпературну зону ванни в складі додаткового електродного або присадного порошкового дроту. При цьому для зміни якісних характеристик отриманого з'єднання інколи достатньо використовувати один порошковий дріт у багатодуговому зварювальному (наплавлювальному) процесі [27].

Так, у роботі [16] для модифікування металу достатньо успішно використовували присадний порошковий дріт, що складався зі сталевий низьковуглецевої оболонки й наповнювача, який містить

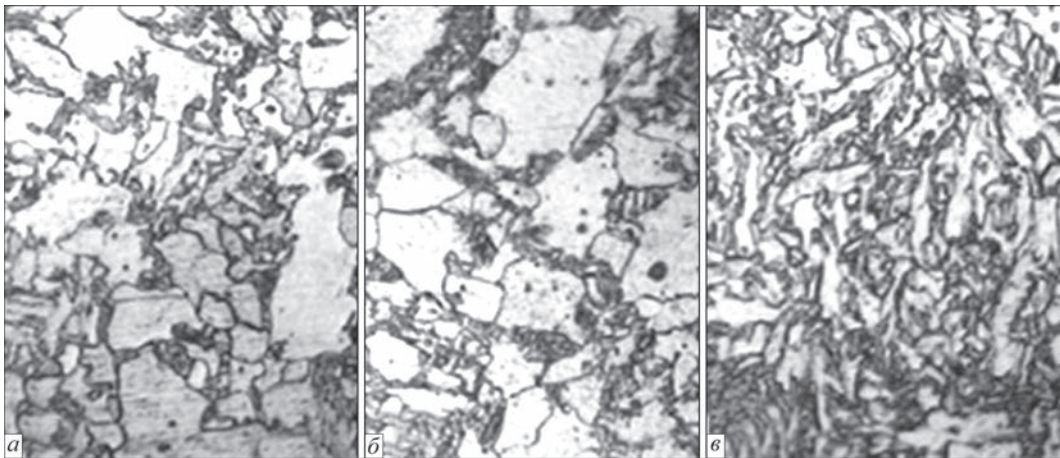


Рис. 1. Мікроструктура (x400) металу зварних швів, виконаних [17]: а – без додавання модифікатора; б – з додаванням  $TiO_2$ ,  $d_{cp} = 8$  мкм; в – з додаванням  $TiO_2$ ,  $d_{cp} = 4$  мкм

гранульований порошок з нано- і мікрочастинок нітриду титану.

У роботі [28] було проведено порівняння результатів модифікування титаном при двох схемах його введення при зварюванні під флюсом: стандартної, через шихту порошкового дроту через стовп дуги та з безпосереднім введенням у «холодну» частину зварювальної ванни через додатковий присадний дріт. Дослідження показали, що оскільки титан є ефективним розкислювачем, найбільш велика ймовірність його окиснення в стовпі дуги й у краплі, а також у реакціях розкислення шлаків. Тому при введенні титану безпосередньо через шихту електродного порошкового дроту було відзначено зменшення його вмісту в зварному шві у 3,5 рази у порівнянні із вмістом в порошковому дроті. Однак при застосуванні дроту ідентичного складу але в якості присадного – вміст титану в зварному шві зменшився тільки в 1,3 рази.

Разом з тим, застосування додаткових присадних дротів і стрічок з метою модифікування наплавленого металу може бути ускладнене внаслідок ряду факторів. Введення електродних присадних дротів перед основним електродом, а також на невеликій відстані після нього, так само як і додаткове нагрівання присадного дроту струмом, все одно приводить до значних втрат модифікатора через його розплавлення й розчинення в перегрітому металевому розплаві. Застосування електронейтрального присадного дроту суттєво обмежує швидкість його подачі, перевищення якої викликає приварювання дроту до дна ванни, а застосування декількох дротів приводить до переохолодження ванни й порушенню якості формування шару наплавленого металу (рис. 2) [16].

Для вирішення цих проблем у роботі [16] було проведено комплексне експериментальне дослідження по визначенню оптимальних параметрів введення додаткового присадного модифікуючого

дроту у зварювальну ванну – куту нахилу, швидкості подачі, відстані від електродного дроту до торця присадного дроту і т.ін. Однак такий підхід потребує значних втрат часу та коштів і потребує вдосконалення.

Таким чином, спосіб модифікування наплавленого металу через додатковий присадний дріт, який подається у хвостову частину зварювальної ванни, дозволяє підвищити вміст модифікуючих елементів у наплавленому металі. Разом з тим, даний спосіб є технологічно складним із значними труднощами у забезпеченні стабільного дугового процесу та високої якості формування наплавленого металу і однорідності його структури.

**4. Застосування додаткових присадок, які розташовуються безпосередньо на виробі, що зварюється або наплавляється.** Для зменшення втрат модифікуючих елементів іноді застосовують спосіб укладання присадних прутків чи дротів безпосередньо у розділку при зварюванні. Так, в роботах [29, 30] для модифікування зварних швів застосовувалися литі прутки чи витратні електроди заданої довжини та діаметра, які закладали в

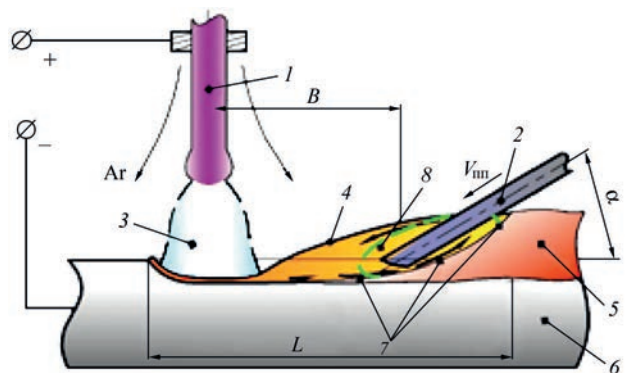


Рис. 2. Схема введення присадного модифікованого порошкового дроту у зварювальну ванну в процесі електродного наплавлення [16]: 1, 2 – електродний й присадний порошок дроти; 3 – електрична дуга; 4 – зварювальна ванна; 5, 6 – наплавлений і основний метали; 7 – фронт кристалізації наплавленого металу; 8 – переохоложена зона металевого розплаву

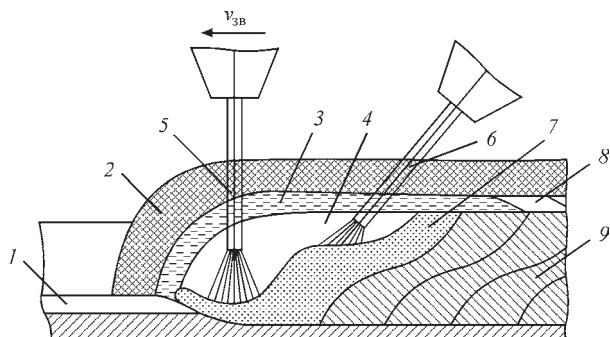


Рис. 3. Схема двухдугового зварювання під флюсом із застосуванням модифікованої лігатури [31]: 1 – лігатура; 2 – флюс; 3 – рідкий шлак; 4 – газовий пазир; 5, 6 – електродні дроти; 7 – рідка ванна; 8 – застиглий шлак; 9 – метал шва

розділку крайок по довжині стику безпосередньо перед зварюванням.

У роботі [31] даний метод був модернізований і для розплавлення модифікованої лігатури та додаткового перемішування зварювальної ванни використовували двухдуговий метод зварювання. Така схема дозволяє уникнути прямого впливу дуги на модифікуючі добавки й екранує їх рідким проміжним шаром (рис. 3).

У роботі [32] використовували модифікуючі добавки (дисперсні порошки карбиду кремнію і аеросилу), які знаходилися в шарі легуючої шихти, яку наносили безпосередньо на поверхню, що наплавляється. Однак цей спосіб має істотний недолік – при його використанні одержати гарне формування наплавленого металу вдається тільки у вузькому діапазоні режимів наплавлення. Для вирішення цієї проблеми автори роботи [33] запропонували додатково накладати зовнішнє магнітне поле. Однак такий підхід ще більше ускладнює процес наплавлення з технологічної точки зору.

Як бачимо, перераховані вище способи наплавлення певним чином дозволяють уникнути прямої дії зварювальної дуги на модифіковані присадні дроти чи прутки. Однак вони досить технологічно ускладнені і часто не можуть бути застосовані для наплавлення.

Таким чином, із представлених вище способів, найбільш простим і раціональним є введення елементів-модифікаторів безпосередньо через шихту порошкових електродних дротів. Даний метод достатньо універсальний і з певними модифікаціями може використовуватися при різних способах електродугового, електрошлакового, плазмового та інших способів наплавлення.

## Висновки

1. Слід розрізняти терміни «модифікування» та «мікролегування». Модифікування – це сукупність будь-яких хімічних або фізичних процесів, що впливають на кінцеву структуру й властивості металу (сплаву), в той час як мікролегування

– метод впливу на структуру й властивості металу (сплаву) тільки за рахунок введення в його склад малих добавок ( $\leq 0,1\%$ ) елементів або їх з'єднань, які чинять значний вплив на процеси, що протікають у твердій фазі.

2. Модифікування та мікролегування сталей і сплавів використовується здебільшого для подрібнювання їх мікро- і макроструктури; зменшення розвитку хімічної, фізичної й структурної неоднорідності; сприятливої зміни природи й форми неметалічних включень; підвищення комплексу технологічних, механічних і експлуатаційних властивостей сталей.

3. З технологічної та економічної точки зору, найбільш простим і раціональним способом модифікування металу при наплавленні є введення елементів-модифікаторів безпосередньо через шихту порошкових електродних дротів. Для підвищення ефективності модифікування в цьому випадку рекомендовано використовувати елементи-модифікатори із температурою плавлення вище 2700 К та (або) додатково використовувати спеціальні частки-мікрохолодильники.

## Список літератури

1. Маняк Н.А., Маняк Л.К. (2002) Влияние бора на структуру и вязкость низколегированной стали. *Металл и литейная Украина*, 5-6, 23-25.
2. Лякишев Н.П. (2000) *Энциклопедический словарь по металлургии*. Москва, Интермет Инжиниринг.
3. Бубликов В.Б. (2008) Высокопрочному чугуна – 60 (Обзор). *Литейное производство*, 11, 2-8.
4. Гольдштейн Я. Е., Мизин В.Г. (1986) *Модифицирование и микролегирувание чугуна и стали*. Москва, Металлургия.
5. Задиранов А.Н., Кац А.М. (2008) *Теоретические основы кристаллизации металлов и сплавов*. Москва, МГИУ.
6. Болдырев А.М., Григораш В.В. (2011) Проблемы микро- и наномодифицирования швов при сварке строительных металлоконструкций. *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*, 3, 3, 42-52.
7. Зубенко Л.Н. (2015) Применение модификаторов в составе функциональных покрытий. *Технологии и материалы*, 2, 20-23.
8. Шекшеев М.А., Михайлицын С.В., Сычков А.Б. и др. (2018) Исследование влияния ультрадисперсных частиц монокристаллического вольфрама на структуру наплавленного металла. *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия*, 18, 4, 128-136.
9. Pulka Ch.V., Shably O.N., Senchishin V.S., Sharyk M.V. and Gordan G.N. (2012) Influence of vibration of parts on structure and properties of metal in surfacing. *The Paton Welding J.*, 1, 23-25.
10. Lashchenko G.I. (2016) Technological capabilities of vibration treatment of welded structures (Review). *Ibid.*, 7, 26-31. DOI: <https://doi.org/10.15407/tpwj2016.07.05>
11. Razmyshlyayev A.D. and Ageeva M.V. (2018) On mechanism of weld metal structure refinement in arc welding under action of magnetic fields (Review). *Ibid.*, 3, 25-28. DOI: <https://doi.org/10.15407/tpwj2018.03.05>
12. Razmyshlyayev A.D., Ageeva M.V. and Lavrova E.V. (2019) Refinement of metal structure in arc surfacing under the effect of longitudinal magnetic field. *Ibid.*, 2, 13-18. DOI: <https://doi.org/10.15407/tpwj2019.02.02>
13. Рябцев И.А., Кусков Ю.М., Переpletчиков Е.Ф., Бабинцев А.А. (2021) *Наплавка. Управление проплавлением основного металла и формированием наплавленных слоев* (под общ. ред. И.А. Рябцева). Киев, Интерсервис.

14. Kirian V.I., Kajdalov A.A., Novikova D.P., Bogajchuk I.L. and Kesners M. (2007) Improvement of welded joint structure under the impact of wideband ultrasonic vibrations during welding. *The Paton Welding J.*, **2**, 13-18, 38-40.
15. Морозов В.П. (2006) Особенности процесса формирования первичной структуры сварных швов алюминиевых сплавов различных систем легирования при совместном действии периодического источника тепла и модификаторов. *Известия высших учебных заведений. Машиностроение*, **9**, 51-64.
16. Антонов А.А., Артемьев А.А., Соколов Г.Н. и др. (2016) Разработка способа дуговой наплавки плавящимся электродом с подачей присадочной проволоки. *Современные проблемы теории машин*, **4**, 2, 99-101.
17. Болдырев А.М., Орлов А.С., Гушчин Д.А. (2016) Новая технология получения гранулированного присадочного материала с наномодифицирующими добавками для дуговой сварки сталей. *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*, **8**, **6**, 124-143.
18. Гладкий П. В., Микаелян Г. С. (2015) Микролегирование и модифицирование износостойкого наплавленного металла. *Наплавка. Технологии, материалы, оборудование*. Киев, ИЭС им. Е.О. Патона НАНУ, 71-73.
19. Зусин В.Я. (2011) Исследование модифицирования металла, наплавленного порошковой проволокой с алюминиевой оболочкой. *Вестник Приазовского государственного технического университета. Серия: Технические науки*, **23**, 180-183.
20. Shlepakov V.N., Gavriljuk Yu.A. and Naumejko S.M. (2011) Development of flux-cored wire for arc welding of high-strength steel of bainite class. *The Paton Welding J.*, **11**, 15-18.
21. Fejnberg L.I., Rybakov A.A., Alimov A.N., Rosert R. (2007) Weld microalloying with titanium and boron in multiarc welding of large diameter gas and oil pipes. *Ibid.*, **5**, 12-16.
22. Литвиненко-Арьков В.Б., Соколов Г.Н., Кязымов Ф.А. (2012) Структура и свойства термостойкого металла, наплавленного порошковыми проволоками с наночастицами TiCN. *Известия Волгоградского государственного технического университета*, **9**, 194-197.
23. Макаров А.В., Кудряшов А.Е., Владимиров А.А., Титова А.П. (2019) Применение наплавочных материалов, модифицированных тугоплавкими компонентами, для восстановления роликов машин непрерывного литья заготовок. *Вестник Брянского государственного технического университета*, **8**, 41-48.
24. Golovko V.V. (2018) Possibilities of nanomodification of dendrite structure of weld metal. *The Paton Welding J.*, **8**, 2-6. DOI: <https://doi.org/10.15407/tpwj2018.08.01>
25. Соколов Г.Н., Зорин И.В., Артемьев А.А. и др. (2014) Особенности формирования структуры и свойств наплавленных сплавов под влиянием наночастиц тугоплавких соединений. *Физика и химия обработки материалов*, **2**, 38-47.
26. Соколов Г.Н., Артемьев А.А., Дубцов Ю.Н. и др. (2018) Влияние азота и частиц карбонитрида титана на структуру и свойства металла системы Fe-C-Cr-Ni-Mo, наплавленного порошковой проволокой. *Омский научный вестник*, **2**, 15-19.
27. Яковлев Д.С., Шахматов М.В. (2015) Микролегирование сварных соединений порошковой проволокой. *Технологии и материалы*, **2**, 23-28.
28. Якушин Б.Ф., Потапов С.В., Килёв В.С. (2015) О прямом модифицировании сварочной ванны при автоматической сварке под флюсом. *Евразийский союз ученых*, **12-5**, 126-133.
29. Babu N., Talari M., Pan D., Sun Z., Wei J., Sivaprasad K. (2012) Microstructural characterization and grain refinement of AA6082 gas tungsten arc welds by scandium modified fillers. *Materials chemistry and physics*, **137/2**, 543-551.
30. Kuznetsov V.D., Stepanov D.V. (2015) Structure and properties of weld metal modified by nanooxides. *The Paton Welding J.*, **11**, 10-16. DOI: <https://doi.org/10.15407/tpwj2015.11.01>
31. Алешин Н.П., Григорьева М.В., Коберник Н.В., и др. (2018) Модифицирование металла шва наноразмерными частицами карбида вольфрама и нитрида титана при двухдуговой сварке под флюсом. *Химия высоких энергий*, **52**, **5**, 426-431.
32. Peremitko V.V. (2014) Wear-resistant arc surfacing over the layer of alloying charge. *The Paton Welding J.*, **8**, 54-57. DOI: <https://doi.org/10.15407/tpwj2014.08.09>
33. Peremitko V.V., Nosov D.G. (2015) Optimization of modes of submerged arc surfacing over the layer of alloying charge of caterpillar machine running gear parts. *Ibid.*, **5-6**, 44-46. DOI: <https://doi.org/10.15407/tpwj2015.06.10>

## References

1. Manyak, N.A., Manyak, L.K. (2002) Influence of boron on structure and toughness of low-alloy steel. *Metall i Lityo Ukrainy*, **5-6**, 23-25 [in Russian].
2. Lyakishev, N.P. (2000) *Thesaurus on metallurgy*. Moscow, Internet Engineering [in Russian].
3. Bublikov, V.B. (2008) High-strength cast iron – 60 (Review). *Litejnoe Proizvodstvo*, **11**, 2-8 [in Russian].
4. Goldshtejn, Ya.E., Mizin, V.G. (1986) *Modification and microalloying of cast iron and steel*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
5. Zadiranov, A.N., Kats, A.M. (2008) *Theoretical principles of crystallization of metals and alloys*. Moscow, MGIU [in Russian].
6. Boldyrev, A.M., Grigorash, V.V. (2011) Problems of micro- and nanomodification of welds in welding of building metal structures. *Nanotekhnologii v Stroitelstve*, **3(3)**, 42-52 [in Russian].
7. Zubenko, L.N. (2015) Application of modifiers in composition of functional coatings. *Tekhnologii i Materialy*, **2**, 20-23 [in Russian].
8. Sheksheev, M.A., Mikhailitsyn, S.V., Sychkov, A.B. et al. (2018) Examination of influence of ultradisperse particles of tungsten monocarbide on structure of deposited metal. *Vestnik Yuzhno-Uralsky Gos. Un-ta, Series: Metallurgiya*, **18(4)**, 128-136 [in Russian].
9. Pulka, Ch.V., Shably, O.N., Senchishin, V.S., Sharyk, M.V., Gordan, G.N. (2012) Influence of vibration of parts on structure and properties of metal in surfacing. *The Paton Welding J.*, **1**, 23-25.
10. Lashchenko, G.I. (2016) Technological capabilities of vibration treatment of welded structures (Review). *Ibid.*, **7**, 26-31. DOI: <https://doi.org/10.15407/tpwj2016.07.05>
11. Razmyshlyaev, A.D., Ageeva, M.V. (2018) On mechanism of weld metal structure refinement in arc welding under action of magnetic fields (Review). *Ibid.*, **3**, 25-28. DOI: <https://doi.org/10.15407/tpwj2018.03.05>
12. Razmyshlyaev, A.D., Ageeva, M.V., Lavrova, E.V. (2019) Refinement of metal structure in arc surfacing under the effect of longitudinal magnetic field. *Ibid.*, **2**, 19-21. DOI: <https://doi.org/10.15407/tpwj2019.02.02>
13. Ryabtsev, I.A., Kuskov, Yu.M., Pereplyotchikov, E.F., Babinets, A.A. (2021) *Surfacing. Control of base metal penetration and formation of deposited layers*. Ed. by I.A.Ryabtsev. Kiev, Interservice [in Russian].
14. Kirian, V.I., Kajdalov, A.A., Novikova, D.P., Bogajchuk, I.L., Kesners, M. (2007) Improvement of welded joint structure under the impact of wideband ultrasonic vibrations during welding. *The Paton Welding J.*, **2**, 38-40.
15. Morozov, V.P. (2006) Peculiarities of process of primary structures formation of welds of different system aluminium alloys. *Izv. Vuzov, Mashinostroenie*, **9**, 51-64 [in Russian].
16. Antonov, A.A., Artemiev, A.A., Sokolov, G.N. et al. (2016) Development of method of consumable electrode arc surfacing with filler wire. *Sovremennye Problemy Teorii Mashin*, **4(2)**, 99-101 [in Russian].
17. Boldyrev, A.M., Orlov, A.S., Gushchin, D.A. (2016) New technology for producing of granulated filler material with nanomodifying additives for arc welding of steels. *Nanotekhnologii v Stroitelstve*, **8(6)**, 124-143 [in Russian].
18. Gladky, P.V., Mикаелян, G.S. (2015) Microalloying and modification of wear-resistant deposited metal. *In: Surfacing. Technologies, materials, equipment*. Kiev, PWI [in Russian].
19. Zusin, V.Ya. (2011) Investigation of modification of metal deposited by flux-cored wire with aluminium sheath. *Vestnik Priazov. GTU. Series: Tekhnicheskie Nauki*, **23**, 180-183 [in Russian].



20. Shlepakov, V.N., Gavriyuk, Yu.A., Naumejko, S.M. (2011) Development of flux-cored wire for arc welding of high-strength steel of bainite class. *The Paton Welding J.*, **11**, 15-18.
21. Fejnberg, L.I., Rybakov, A.A., Alimov, A.N., Rosert, R. (2007) Weld microalloying with titanium and boron in multiarc welding of large diameter gas and oil pipes. *Ibid.*, **5**, 12-16.
22. Litvinenko-Arkov, V.B., Sokolov, G.N., Kyazymov, F.A. (2012) Structure and properties of heat-resistant metal, deposited by flux-cored wires with TiCN nanoparticles. *Izv. Volgograd GTU*, **9**, 194-197 [in Russian].
23. Makarov, A.V., Kudryashov, A.E., Vladimirov, A.A., Titova, A.P. (2019) Application of deposited materials modifying with refractory components for restoration of rollers of billet continuous-casting machines. *Vestnik Bryansk GTU*, **8**, 41-48 [in Russian].
24. Golovko, V.V. (2018) Possibilities of nanomodification of dendrite structure of weld metal. *The Paton Welding J.*, **8**, 2-6. DOI: <https://doi.org/10.15407/tpwj2018.08.01>
25. Sokolov, G.N., Zorin, I.V., Artemiev, A.A. et al. (2014) Peculiarities of formation of structure and properties of deposited alloys under influence of refractory compound nanoparticles. *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov*, **2**, 38-47 [in Russian].
26. Sokolov, G.N., Artemiev, A.A., Dubtsov, Yu.N. et al. (2018) Influence of nitrogen and titanium carbonitride particles on structure and properties of Fe-C-Cr-Ni-Mo system metal deposited by flux-cored wire. *Omskij Nauchnyi Vestnik*, **2**, 15-19 [in Russian].
27. Yakovlev, D.S., Shakhmatov, M.V. (2015) Microalloying of welded joints by flux-cored wire. *Tekhnologii i Materialy*, **2**, 23-28 [in Russian].
28. Yakushin, B.F., Potapov, S.V., Kilyov, V.S. (2015) About direct modification of welding pool in submerged-arc welding. *ESU*, **12-5**, 126-133 [in Russian].
29. Babu, N., Talari, M., Pan, D., Sun, Z., Wei, J., Sivaprasad, K. (2012) Microstructural characterization and grain refinement of AA6082 gas tungsten arc welds by scandium modified fillers. *Materials Chemistry and Physics*, **137/2**, 543-551.
30. Kuznetsov, V.D., Stepanov, D.V. (2015) Structure and properties of weld metal modified by nanooxides. *The Paton Welding J.*, **11**, 10-16. DOI: <https://doi.org/10.15407/tpwj2015.11.01>
31. Alyoshin, N.P., Grigorieva, M.V., Kobernik, N.V. et al. (2018) Modification of weld metal with tungsten carbide nanosized particles in twin-arc submerged-arc welding. *Khimiya Vysokikh Energij*, **52(5)**, 426-431 [in Russian].
32. Peremitko, V.V. (2014) Wear-resistant arc surfacing over the layer of alloying charge. *The Paton Welding J.*, **8**, 54-57. DOI: <https://doi.org/10.15407/tpwj2014.08.09>
33. Peremitko, V.V., Nosov, D.G. (2015) Optimization of modes of submerged arc surfacing over the layer of alloying charge of caterpillar machine running gear parts. *Ibid.*, **5-6**, 44-46. DOI: <https://doi.org/10.15407/tpwj2015.06.10>

## CLASSIFICATION OF METHODS OF MODIFICATION AND MICROALLOYING OF DEPOSITED METAL (Review)

A.A. Babinets, I.O. Ryabtsev

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

E-mail: [office@paton.kyiv.ua](mailto:office@paton.kyiv.ua)

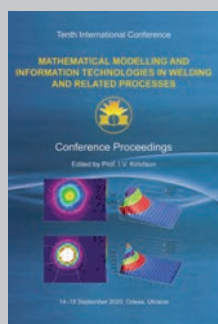
A literature review of the main methods of modification and microalloying of deposited metal was made. It was shown that, in contrast to the term «microalloying», the term «modification» should consider not only a method of introducing small additives of chemical elements or their compounds into the deposited metal but also various physical effects or technological processes aimed at achieving the same goal – refinement of micro- and macrostructure of metal, cleaning of grain boundaries and boundary zones, improving the complex of technological, mechanical and operational properties of steels and alloys. Examples of such physical effects are application of vibrations to a product in the process of surfacing; input of power from a pulsed heat source; pulsed electrode or filler wire feed; application of sources with modulation of welding current; external electromagnetic effect, etc. The classification of modification methods depending on the scheme of their implementation and impact on the properties of the deposited metal is given. The main advantages and disadvantages of methods of introducing modifying and microalloying additives into the deposited metal are shown. It was determined that from the considered methods of modification, the chemical method is the simplest and the most rational, which implies introducing modifier elements into the deposited metal directly through the charge of flux-cored electrode wires. This method is technologically and economically simple and versatile, and can be used with minor changes in electric arc, electroslog and plasma surfacing. 33 Ref., 1 Tabl., 3 Fig.

*Keywords:* arc surfacing, deposited metal, flux-cored wire, modification, microalloying, metal structure, service properties

Надійшла до редакції 21.07.2021

### НОВА КНИГА

**Математичне моделювання та інформаційні технології в зварюванні та споріднених процесах:** Зб. праць X міжнар. конф. / Під ред. проф. І.В. Кривцуна. — Київ: Міжнародна Асоціація «Зварювання», 2021. — 88 с. Електронне видання — <http://patonpublishinghouse.com/proceedings/mmw2020.pdf>.



У збірнику представлені доповіді X міжнародної конференції «Математичне моделювання та інформаційні технології в зварюванні та споріднених процесах» (14–18 вересня 2020 р., м. Одеса, Україна), в яких відображені досягнення за останні роки в області математичного моделювання фізичних явищ, що протікають при зварюванні, наплавленні і інших споріднених процесах. Авторами доповідей є відомо вчені і фахівці з України та Великої Британії. Для наукових і інженерно-технічних працівників, зайнятих в області зварювання, різання, наплавлення, пайки, нанесення захисних покриттів і інших споріднених процесів.

Збірники десяти конференцій ММІТWRP за 2002-2020 рр. знаходяться у відкритому доступі на сайті Видавничого дому «Патон»: <http://patonpublishinghouse.com/rus/proceedings/mmw>.