

ОСОБЛИВОСТІ ВПЛИВУ ГРАНИЦЬ ЗЕРЕН ПРИ δ - γ -ПЕРЕТВОРЕННІ НА ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ МЕТАЛУ ЗВАРНИХ ШВІВ (Огляд)

В.В. Головка

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

Викладено огляд літературних результатів досліджень, виходячи з яких видно, що алгоритм моделювання структурного складу металу, прогнозування його механічних властивостей повинен містити опис реакцій з утворення та розвитку дендритної структури. Моделі, які побудовані на опису реакцій γ - α -перетворення, не надають можливості оцінки процесу формування структури як цілісного комплексу – від початку зародження дендритів до кінцевого складу мікроструктури. Наведено результати досліджень, які були виконані в останні десятиліття, щодо впливу інокулювання тугоплавких сполук до розплавів низьколегованих сталей, зокрема, і зварювальної ванни, на розвиток процесів зародження, росту та розпаду дендритів при кристалізації металу. Показано можливості впливу інокулянтів на формування первинної структури з метою підвищення властивостей металу зварних швів. Бібліогр. 22, рис. 3.

Ключові слова: низьколегована сталь, зварювальна ванна, інокулювання, дендрити, аустеніт, первинна структура

Вступ. Поширене використання висококомірних низьколегованих сталей при виготовленні військової техніки, об'єктів інфраструктури, енергетичного обладнання та інших критично важливих для України структур суттєво підвищили актуальність проблем забезпечення високих механічних властивостей зварних з'єднань. Комплекс службових властивостей металу зварного шва визначається його структурою, тому велику увагу в останні роки було приділено створенню комп'ютерних моделей формування мікроструктури шва та прогнозуванню його механічних властивостей. Формування мікроструктури металу швів низьколегованих сталей починається із зародження і росту дендритної структури та процесів δ - γ -перетворення [1, 2], однак основна увага в цих моделях зазвичай приділяється процесам γ - α -перетворення [3, 4].

Процеси зародження та розпаду дендритів при охолодженні металу зварювальної ванни мають високу активність при підвищених температурах, але більшість експериментальних досліджень до останнього часу ґрунтувалися на спостереженнях зернограничних комплексів при кімнатній температурі. Структуру та особливості розвитку високо-температурних комплексів частіш за все досліджували шляхом швидкого охолодження зразка до кімнатної температури. При цьому майже в кожному випадку залишалися невідомими зміни, які відбулися у структурі та хімічному складі зерен під час охолодження. Високотемпературна S/TEM металографія, яка стала доступною останнім часом для проведення досліджень, може виявитися одним із кращих експериментальних методів для вивчення особливостей розвитку дендритної струк-

тури. Наведені результати експериментів свідчать, що сучасна металографія дозволяє спостерігати границі комплексу зерен за умов безперервного охолодження. Деякі спостереження реакцій *in situ* при підвищених температурах стали базою для створення числової моделі формування дендритної структури [5], але ця область дослідження залишається багато в чому невивченою.

Дослідження механізмів зародження та зростання нової фази потенційно можуть пояснити їхню просторову неоднорідність, а також забезпечити поглиблення розуміння методів придрушення формування крупнозеренної структури, які можуть бути корисними, наприклад, при термостабілізації полікристалічних матеріалів. Проведення досліджень, спрямованих на поглиблення розуміння та контролю процесів на границях зерен сприяють моделюванню міжфазних взаємодій та розробці нових матеріалів з покращеною морфологією зеренної структури та підвищеним рівнем механічних властивостей.

Характеристика основних процесів на границях дендритної структури. Спроби краще зрозуміти причини формування мікроструктурних утворень із підвищеною схильністю до крихких руйнувань металу мотивували розвиток досліджень процесів на границях структурних зерен. На границях дендритів можуть протікати певні процеси, пов'язані з такими властивостями як енергія на границі зерна, ентропія, ентальпія і концентрація адсорбату. Ці процеси можуть викликати зміни таких нерівноважних властивостей границь зерен як рухливість, когезійна міцність і опір ковзанню, що є відмінною рисою міжзеренної взаємодії. Термодинаміка та кінетика формування та розпаду дендритної структури відіграють

велику роль у формуванні мікроструктури та механічних властивостей металу зварних з'єднань.

У перитектичних системах, до яких відносяться сплави Fe–C, на стадії формування дендритної структури, високотемпературна фаза буде легко переохолоджуватися в області співіснування високо- та низькотемпературних фаз, а границя між високотемпературною δ-фазою та рідкою фазою є найбільш вірогідним місцем зародження низькотемпературної γ-фази (рис. 1).

Робота адгезії W_{ad} границі зерна дорівнює зворотній роботі, яка необхідна для перетворення границі зерна на дві вільні поверхні. Для крихкого руйнування таку залежність можна описати відношенням

$$W_{ad} = 2\gamma_s - \gamma_{Gb}$$

де γ_s та γ_{Gb} – поверхнева та зерногранична енергії, відповідно. Зниження енергії границь зерен пов'язане з неупорядкованими переходами на границях зерен, що передбачає збільшення роботи зчеплення, а отже, і зернограничної міцності. Однак у багатьох системах, вивчених експериментально, такі переходи пов'язані з окрихченням границь зерен [6, 7]. Локальні особливості перебігу процесу можуть переважити класичні термодинамічні міркування в таких випадках. Наприклад, високоентальпійні зв'язки, що утворюються між сусідніми структурними ґратками, можуть помітно сприяти зниженню граничної енергії при взаємодії зі зв'язками з низькою ентальпією в інтерфейсі, що може викликати крихкість. Цей механізм, запропонований Luo et al. [7], дозволяє пояснити крихкість у сплавах. Альтернативно, енергія на границі зерна може бути зменшена за рахунок збільшення ентропії. Збільшення ентропії може бути результатом, наприклад, збільшення вільного обсягу границі або збільшення концентрації ліквантів, що також може знизити міцність границь. Вплив сумарної

роботи адгезії на міцність та ударну в'язкість металу складно загалом моделювати на основі наведеного рівняння, тому що енергії двох результируючих поверхонь однаково важко передбачити.

Коефіцієнт зернограничної самодифузії D_{GB} можна описати способом, аналогічним об'ємному коефіцієнту самодифузії, з використанням показника частоти стрибків атомів ν , параметра решітки a_0 , вільної енергії утворення вакансій $\Delta G_{f,b}$, енергетичного бар'єру активації міграції атомів ΔG_m , геометричного показника g наступним чином [8]:

$$D_{GB} = g\nu a_0^2 \exp\left(-\Delta G_{f,b}/RT\right) \exp\left(-\Delta G_{m,b}/RT\right).$$

Великий вплив на енергію границь зерен справляють дифузійні процеси. Борисов та ін. [9] вперше припустив, що вільна енергія активації зернограничної дифузії $\Delta G_b (= \Delta G_{f,b} + \Delta G_{m,b})$ пропорційна відповідній вільній енергії активації дифузії у ґратках ΔG_l мінус вільна енергія γ . Хоча це правило є емпіричним, воно дає розумну передбачуваність у сплавах. Зменшення енергії границі зерна, в якій переважає ентальпія, має збільшити енергію активації та зменшити дифузію по границях зерен. Однак при зниженні енергії переважає збільшення ентропії, що має призвести до підвищення дифузії.

Процеси розпаду дендритів пов'язані зі зменшенням енергії границь зерен. Таким чином, вимірювання енергії границь зерен може використовуватися для характеристики перетворень. На сьогодні існують методики, які дозволяють виміряти зміни відносної енергії границь зерен, але значно складніше виміряти їх абсолютну енергію [10]. В результаті зазвичай вимірюється відносна енергія. Відносна енергія границі зерна χ_{gb} вздовж

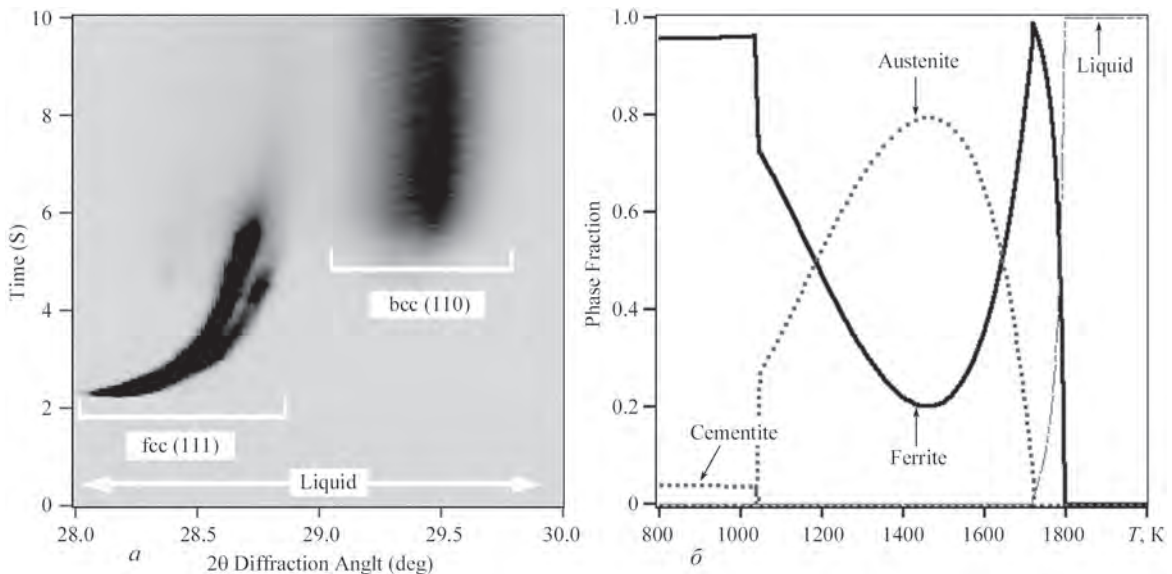


Рис. 1. Рентгенівська дифракція з роздільною здатністю за часом охолодження сталевого розплаву (а) та прогнозована рівноважна частка фази як функція температури (б) [3]

прилеглої поверхні зерна χ_s може бути виражена як функція дієдричного кута θ_s у канавці відповідно до рівняння [8]

$$\frac{\gamma_{gb}}{\gamma_s} = 2 \cos \frac{\theta_s}{2}.$$

Використовуючи аналіз Маллінза [11], можна визначити відносну міжфазну енергію границі зерна. Однак цей метод включає ряд наближень і припущень. Наприклад, передбачається, що дві поверхневі енергії дорівнюють одна одній, границя зерна нормально розташована до поверхні, анізотропія енергії інтерфейсу мала. Хоча ці припущення несправедливі для будь-якої границі одного зерна, було виявлено, що для великої бази даних щодо вимірювання двограних кутів границь зерен середнє значення та ширина розподілу відтворені та значущі величини [12]. В останні роки методи рентгенівської дифракції *in-situ*, які набувають поширення, спростили ці вимірювання. В результаті було створено спеціальну процедуру для надійного вимірювання енергії границь зерен [13].

Зміни енергії границь дендритних зерен мають опосередкований вплив на розподіл розмірів зерен γ -фериту в металі. З порівняльних досліджень анізотропії розподілу розміру зерен та анізотропії енергії границь зерен було показано, що існує зворотна залежність між цими двома величинами в полікристалах, що передбачає існування відносно більшої кількості зерен з низькою енергією границь, ніж високоенергетичних границь зерен [10, 14]. Таким чином, зміна типу міжзеренного прошарку у зразку, яка призводить до зміни енергії границь зерен, також впливає на зміни розміру зерен в процесі перетворення.

Вплив процесів змочування на розвиток дендритів. На границях дендритів утворюється прошарок, який збагачено ліквуючими елементами, а також елементами, що утворилися в результаті взаємодії дендритів з неметалевими включеннями. Присутність цих елементів в пограничному прошарку визначає особливості змочування поверхні дендриту, впливає на кінетику його розвитку та морфологію структури. Реакції змочування та розвитку дендритів були предметом вивчення протягом кількох останніх десятиліть, в результаті яких в процесі змочування було виділено етап попереднього змочування [15, 16]. Попереднє змочування – це тип зміни структури границь, який відбувається, коли шар матеріалу фіксованої рівноважної товщини утворюється на границі розділу в термодинамічній околиці переходу змочування, тобто біля температури або складу, при якому відбудеться перехід змочування. Цей термін відноситься до адсорбційного переходу першого роду, при якому плівка матеріалу,

що розділяє дві фази, розривається як по складу адсорбції, так і по товщині.

В процесі зростання дендрит просувається в металевому розплаві. При цьому границі дендриту частково змочуються рідиною з певним крайовим кутом, коли $\gamma_{lv} + \gamma_{sl} > \gamma_{sv}$, де γ_{lv} та γ_{sv} – поверхнева енергія рідкої та твердої фази, а γ_{sl} – поверхнева енергія границі розділу рідина/тверде тіло. Після того, як рідина повністю зволожити поверхню і розподілиться по поверхні, щоб сформувати безперервну плівку, товщина якої залежить від кількості ліквацийних елементів в прошарку і має за визначенням термодинаміки поверхневу енергію $\gamma_{sv} \equiv \gamma_{lv} + \gamma_{sl}$. Попереднє змочування відноситься до переходу між частковим і повним змочуванням, при якому утворюється тонкий шар матеріалу, що покриває поверхню, але має рівноважну товщину, яка контролюється термодинамічними змінними стану (наприклад, температурою, тиском) і не залежить від кількості доступної рідини.

Переходи змочування також можуть відбуватися на межах розділу твердих тіл, таких як границі зерен та границі фаз. Крім того, границі зерен можуть змочуватися або рідкою або твердою фазою зі складом, відмінним від основної частини, причому в першому випадку таке змочування пов'язане з рідким металом і викликає явище окрихчення [17, 18].

Процес кристалізації структури металу в зварних швах низьколегованої сталі, який починається з епітаксiального зростання дельта-фериту із зерен материнського металу на поверхні сплавлення, через високі температурні градієнти, пов'язані з дуговим процесом, сприяє формуванню дендритної структури коміркового типу із зернами δ -фериту, які мають анізотропну стовпчасту структуру із головними осями, орієнтованими за напрямком максимального теплового потоку. При подальшому охолодженні металу на границях комірок δ/δ зароджуються алотріоморфи γ -фази, які анізотропно ростуть уздовж цих кордонів, що призводить до утворення стовпчастих зерен первинного аустеніту. Кінетика утворення аустеніту і розмір його зерен залежить від рівня поверхневої енергії на границях δ/δ зерен. Чим нижче поверхнева енергія на границях дендритів, тим вище кінетика зародження аустеніту і тим менше розмір його зерен [19].

Вплив інокулянтів на кінетику δ - γ -перетворення. Процес кристалізації металу в умовах перитектичної реакції відбувається в два окремих етапи. Спочатку в точці контакту трьох фаз (рідина + δ -ферит + γ -аустеніт) трохи нижче перитектичної температури відбувається перитектична реакція ($L + \delta \rightarrow \gamma$), яка призводить до формування

дендритів у вигляді δ-фериту з центрами зародків γ-аустеніту на міжфазній границі δ/L. Надалі починається перитектичне перетворення з потовщенням шару γ-аустеніту на поверхні дендритів як за рахунок δ-феритної, так і рідкої фаз. Кінетика цього складного перитектичного фазового переходу у процесі кристалізації сталі залежить від складу рідкого прошарку на поверхні дендритів та швидкості охолодження розплаву. Процес зародження γ-аустеніту являє собою складне термодинамічне явище в наномасштабі і важко піддається експериментальним спостереженням, тому для його дослідження використовують методи комп'ютерного моделювання.

Результати моделювання, які подані в роботі [20], показали (рис. 2), що етапи формування γ-фази відрізняються кінетикою процесу. На першому етапі, який відповідає попередньому змочуванню, на поверхні дендриту утворюється обмежена кількість зародків нової фази. Утворення основного масиву γ-фази відбувається на другому етапі.

Такий характер утворення зародків пояснюється щільністю ліквуючих елементів в рідкому прошарку на поверхні дендритів. Зі зниженням температури розплаву підвищується вміст ліквуючих елементів в цьому прошарку, що впливає на підвищення вірогідності зародження нової фази.

При інокулюванні тугоплавких сполук до рідкого металу дендрити в процесі росту зустрічають неметалеві включення і це може сприяти зміні поверхневої енергії на міжфазній границі L/δ.

Результати експериментів з введення до металевих розплавів тугоплавких оксидів, які наведені на рис. 3, б, показують відношення числа γ-зерен до δ-зерен на одиницю площі, нанесені на графік залежно від параметра невідповідності решітки між γ-Fe та тугоплавким оксидом. Той факт, що це відношення збільшується зі зменшенням параметра невідповідності, вказує на те, що швидкість

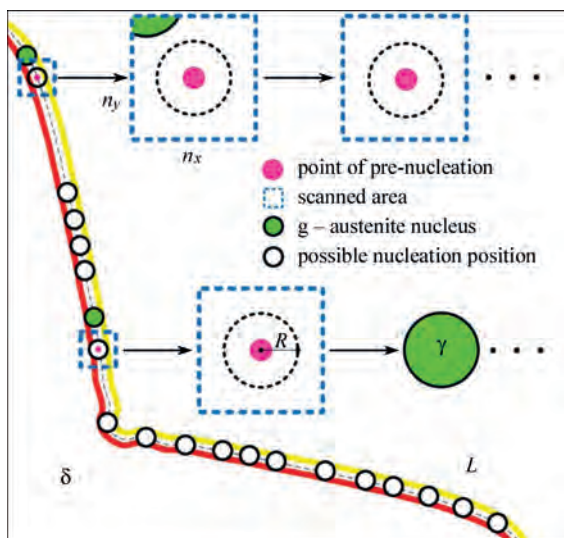


Рис. 2. Схематична діаграма утворення аустенітної фази [20]

зародження зростає зі збільшенням потенціалу цього процесу. Іншими словами, більш ніж одна подія нуклеації на одне δ-зерно відбувається на границі розділу δ/L.

Результати, які наведені на рис. 3, пов'язані з впливом параметра невідповідності на розмір контактного кута між трьома фазами – оксидом, Fe(δ) та Fe(γ):

$$\cos\theta = (\gamma_{\text{MO/Fe}(\delta)} - \gamma_{\text{MO/Fe}(\gamma)}) / \gamma_{\text{Fe}(\delta)/\text{Fe}(\gamma)}$$

Наведені результати свідчать, що для високої швидкості зародження γ-фази на границі розділу δ/L (тобто високе значення cosθ), необхідно не тільки низьке значення $\gamma_{\text{MO/Fe}(\delta)}$, яке відповідає параметру невідповідності параметрів ґраток між оксидом та γ-Fe, але так само і високе значення $\gamma_{\text{MO/Fe}(\delta)}$. На верхньому графіку видно, що це відношення не збільшується зі збільшенням числа частинок на одиницю площі N_A , що вказує на те, що швидкість зародження γ-фази залежить не тільки від кількості центрів зародження на поверхні дендриту. Набагато більший вплив на утворення нової фази має величина контактного кута на межі трьох фаз.

Виходячи з наведених результатів досліджень видно, що алгоритм моделювання структурного складу металу, прогнозування його механічних властивостей повинен містити опис реакцій з утворення та розвитку дендритної структури. Моделі, які побудовані на опису реакцій γ-α-перетворення, не надають можливості оцінки процесу формування структури як цілісного комплексу – від початку зародження дендритів до кінцевого складу мікроструктури.

Опубліковані в останній час результати досліджень щодо впливу інокулювання тугоплавких сполук до розплавів низьколегованих сталей, зокрема, і металу зварювальної ванни [22], свідчать

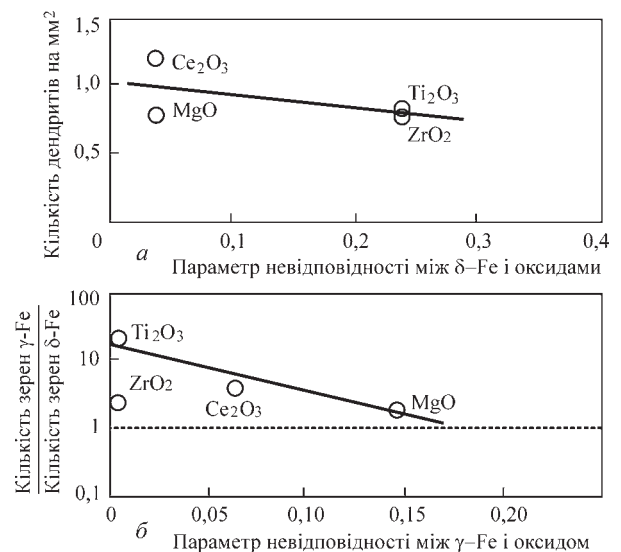


Рис. 3. Вплив на кінетику кристалізації параметрів невідповідності кристалічної ґратки оксидів до параметрів ґратки: а – δ-Fe; б – γ-Fe [21]

про суттєвий вплив фізико-хімічних процесів, які відбуваються на стадії утворення та розвитку дендритів, на формування кінцевої структури металу і підтверджують необхідність врахування цього етапу кристалізації зварних швів при прогнозуванні їх структурного складу та рівня механічних властивостей.

Список літератури/References

- Phelan, D., Dippenaar, R. (2004) Instability of the delta-ferrite/austenite interface in low carbon steels: The influence of delta-ferrite recovery sub-structures. *ISIJ International*, 44, 2, 414–421.
- Yin, H., Emi, T., Shibata, H. (1999) Morphological instability of delta-ferrite/g-austenite interphase boundary in low carbon steels. *Acta materials*, 47, 5, 1523–1535.
- Babu, S.S., Vitek, J.M., David, S.A. et al. (2003) Characterization and prediction of austenite formation and decomposition in steel welds. *The Minerals, Metals & Materials Society*, 1, 1–10.
- Bhadreshia, H.K.D.H., Svensson, L.-E. (1993) *Modelling the evolution of microstructure in steel weld metal. Mathematical Modelling of Weld Phenomena*. Eds H. Cerjak, K. E. Easterling. Institute of Materials, London, pp. 109–182.
- Strickland, J., Nenchev, B., Dong, H. (2020) On directional dendritic growth and primary spacing – A review. *Crystals*, 10, 627. doi:10.3390/cryst10070627
- Richter, G., Rühle, M. (2006) Insight into the atomic-scale mechanism of liquid metal embrittlement. *Appl. Phys. Lett.* 89, 121911. https://doi.org/10.1063/1.2356322
- Luo, J., Asl, M., Kiely, C.J., Harmer, M.P. (2011) The role of a bilayer interfacial phase on liquid metal embrittlement. *Science* 23 Sep 2011, 333, 6050, 1730–1733. DOI: 10.1126/science.1208774
- Cantwell P.R., Tang M., Dillon S.J. et al. (2014) Grain boundary complexions. *Acta Materialia*, 62, 1–48.
- Borisov, V.T., Cherepanov, A.N., Predtechenskii, M.R., Varlamov, Yu.D. (2003) Effect of Wettability on the Behavior of a Liquid Drop after Its Collision with a Solid Substrate. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 44, 803–808.
- Rohrer, G.S. (2011) Grain boundary energy anisotropy: a review. *Journal of Materials Science*, 46, 5881–5895.
- Mullins, W.W. (1957) Theory of thermal grooving. *Journal of Applied Physics*, 28, 333. https://doi.org/10.1063/1.1722742
- Dillon, S.J., Rohrer, G.S. (2009) Mechanism for the development of anisotropic grain boundary character distributions during normal grain growth. *Acta Materialia*, 57, 1, 1–7.
- Babu, S.S., Specht, E.D., David, S.A. et al. (2007) Time-Resolved X-ray diffraction investigation of austenite and transformation to bainite. *Proceedings of the 1st International Symposium on Steel Science (IS3-2007). The Iron and Steel Institute of Japan*, 93–99.
- Rohrer, G.S., Anthony, J.G., Rollett D. (2008) A Model for the origin of anisotropic grain boundary character distributions in polycrystalline materials. *Applications of Texture Analysis*, 17, 10. https://doi.org/10.1002/9780470444214.ch36
- Cahn, J.W. (1977) Critical point wetting. *The Journal of Chemical Physics*, 66, 8. https://doi.org/10.1063/1.434402
- Ebner C., Saam W.F. (1977) New phase-transition phenomena in thin argon films. *Physical Review Letters*, 38, 25, 1486–1489.
- Straumal, B., Baretzky, B. (2004) Grain boundary phase transitions and their influence on properties of polycrystals. *Interface Science*, 12, 2-3, 147–155.
- Chatain, D., Rabkin, E., Derenne, J., Bernardini, J. (2001) Role of the solid/liquid interface faceting in rapid penetration of a liquid phase along grain boundaries. *Acta Materialia*, 49, 7, 1123–1128.
- Porter, D.A., Easterling, K.E., Sherif, M.Y. (2009) *Transformations in Metals and Alloys*. Third edition. by Taylor & Francis Group. CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group. International Standard Book Number-13: 978-1-4398-8357-0 (eBook - PDF).
- Yang, Y., Luo, S., Wang, P. et al. (2021) Multiphase field modeling of dendritic solidification of low-carbon steel with peritectic phase transition. *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International*. https://doi.org/10.1007/s11663-021-02297-1
- Suito, H., Ohta, H., Morioka, S. (2006) Refinement of solidification microstructure and austenite grain by fine inclusion particles. *ISIJ International*, 46, 6, 840–846.
- Holovko, V.V., Stepanuk, S.M. (2022) Nanoscale modification of weld metal microstructure. *Global Journal of Science Frontier Research; 1 Interdisciplinary*, 22, 1, 10.

FEATURES OF THE INFLUENCE OF GRAIN BOUNDARIES DURING δ - γ -TRANSFORMATION ON THE FORMATION OF WELDS METAL STRUCTURE (Review)

V.V. Holovko

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

E-mail: office@paton.kiev.ua

A review of the literary research results is presented, on the basis of which it is seen that the algorithm of modelling the structural composition of the metal, prediction of its mechanical properties should contain a description of reactions on the formation and development of dendritic structure. The models built on the description of reactions of γ - α -transformation do not provide the possibility for evaluation of the process of the structure formation as an integral complex – from the beginning of dendrites nucleation to the final composition of the microstructure. The results of the studies that have been performed in recent decades describing the impact of refractory compounds inoculation to melts of low-alloyed steels and, in particular, welding pool, on the development of nucleation processes, growth and decay of dendrites during metal crystallization. The abilities of the influence of inoculants on the primary structure formation are shown in order to improve the properties of welds metal. 22 Ref., 3 Fig.

Keywords: low-alloyed steel, welding pool, inoculation, dendrites, austenite, primary structure

Надійшла до редакції 08.09.2022