

УДК 621.791:669.14.018

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕТАЛЛА СВАРНОГО ШВА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНООКСИДАМИ

В.Д. КУЗНЕЦОВ, Д.В. СТЕПАНОВ

Нац. техн. ун-т Украины «КПИ». 03056, г. Киев-56, пр-т Победы, 37. E-mail: v.kuznetsov@kpi.ua

Приведены результаты исследований структуры и свойств металла швов при вводе в сварочную ванну порошков нанооксидов. Показано, что доля нанопорошков, вносимых в сварочную ванну, не должна превышать 0,5 % в диапазоне рекомендуемых режимов сварки низколегированных сталей. Установлено, что ввод нанооксидов приводит к преимущественному формированию неметаллических включений как в наноразмерном диапазоне 0,07...0,13 мкм так и в диапазоне 0,3...0,8 мкм при этом, в них наблюдается повышенное по отношению к исходным швам содержание углерода, кислорода титана, алюминия и марганца. Показано, что при вводе нанооксида титана 0,5 % снижается содержание хрупких составляющих структуры и увеличивается до 40 % содержание игольчатого феррита, что с одновременным увеличением пределов текучести и прочности приводит к повышению ударной вязкости в 2 раза. Показано, что при модифицировании металла швов нанооксидами титана и алюминия уменьшается интервал кристаллизации, что может свидетельствовать о их действии как модификаторов 2-го рода. Библиогр. 15, табл. 3, рис. 6.

Ключевые слова: сварной шов, низколегированные стали, нанопорошки, нанооксиды, структура, неметаллические включения, механические свойства, интервал кристаллизации

Анализ исследований и публикаций последних лет указывает на роль неметаллических включений как фактора управления структурой и свойствами литого металла. Показано [1, 2], что инжиниринг включений можно использовать для оптимизации микроструктуры стали, а включения (оксиды, сульфиды, карбиды) размером <1 мкм, способствующие зарождению игольчатого феррита (ИФ), через свои малые размеры выделены в отдельную группу и названы «дисперсоидами», как не оказывающие негативного влияния на снижение механических свойств, но определяющие условия формирования микроструктуры металла.

В работах [3–6] изучено как влияние размера неметаллических включений на гетерогенное зарождение структуры игольчатого феррита, так и состав и особенности распределения неметаллических включений при наличии оксидов алюминия, оксидов и нитридов титана.

Систематические исследования в этом направлении проведены сотрудниками ИЭС им. Е.О. Патона. В работах [7–13] экспериментально изучено и теоретически обосновано влияние карбидов, нитридов и оксидов на условия образования игольчатого феррита и повышение механических свойств металла шва низколегированных сталей.

Особенностью указанных выше работ является исследование роли неметаллических включений, в том числе наноразмерного диапазона, как образовавшихся в металле шва при соответствующих изменениях концентраций вводимых элементов и их реакций с образованием оксидов, нитридов, карбидов, так и при их вводе размером

не больше 1 мкм через шихту порошковой проволоки, а также в виде наноразмерных порошковых инокуляторов.

Развитие работ в этом направлении требует накопления и анализа экспериментальных данных как применительно к номенклатуре низколегированных сталей так и схемам ввода наноразмерных частиц в сварочную ванну.

Цель работы — исследование влияния неметаллических включений на структуру и свойства металла швов при вводе непосредственно порошков нанооксидов в сварочную ванну.

Для выявления общих закономерностей исследования проводились как при сварке низколегированных сталей 09Г2С и 10Г2ФБ проволокой Св-10ХГН2СМФТЮ, так и стали А-514 (18ГСХ-НФ) проволокой Св-09Г2С. Во всех случаях сварку выполняли в смеси газов 72 % Ar + 28 % CO₂ на погонной энергии 12,3 кДж/см.

Наноконпоненты вводились в сварочную ванну в виде лигатуры после прессования и спекания гомогенной смеси порошка железа фракцией 40 мкм и наноразмерных порошков оксидов алюминия или титана (27...41 нм) с заданным объемным соотношением.

Приготовленная лигатура использовалась как расходный электрод заданной длины и диаметра, заложенный в разделку кромок перед сваркой по длине стыка [14]. В этом случае исключалось влияние процессов, связанных с прохождением нанопорошков через дугу.

Исследование структур и неметаллических включений проводили методами оптической и электронной микроскопии с использованием ми-

© В.Д. Кузнецов, Д.В. Степанов, 2015

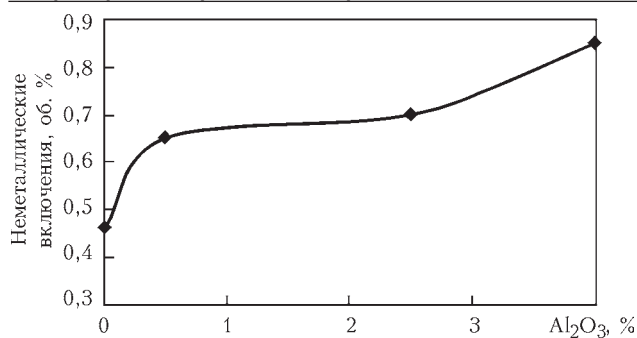


Рис. 1. Зависимость объемной доли неметаллических включений от содержания наноксидов алюминия в сварном шве (сварка стали 09Г2С проволокой Св-0ХГН2СМФТЮ)

кроскопа НЕОРНОТ-30, электронного сканирующего микроскопа JSM35CF с приставкой для локального рентгеноспектрального анализа INCA Energy 350, а также компьютерных программ, разработанных в ИЭС им. Е.О. Патона для анализа микроструктурных составляющих и распределения неметаллических включений по размерам и составу. Теплофизические характеристики литого металла исследовали на термоанализаторе DSK 404 F1 фирмы «NETZSCH».

Исследования показали, что количество нанопорошка, вводимого в сварочную ванну приводит к изменению количества неметаллических включений в металле шва.

Зависимость общей объемной доли неметаллических включений от содержания наноксидов алюминия в сварном шве приведена на рис. 1.

Если в исходном шве доля неметаллических включений составляет 0,45 % то с введением в сварочную ванну нанопорошка оксида алюминия

в количестве 0,5 % происходит резкое увеличение объемной доли неметаллических включений до 0,65 %. Введение нанопорошка оксида алюминия в диапазоне от 0,5 до 2,5 об. % не оказывает заметного влияния на объемную долю неметаллических включений. Дальнейшее увеличение более 2,5 % нанопорошка вновь приводит к росту объемной доли неметаллических включений с 0,7 до 0,86 %.

Однако результаты оценки структурных изменений для указанного диапазона вводимых наноксидов показали, что превышение объемной доли выше 0,5 % не сопровождается существенными структурными изменениями.

Для примера на рис. 2 приведены структуры металла шва при сварке стали 09Г2С для указанного диапазона изменений объемной доли нанопорошка оксида алюминия.

В исходных условиях в металле шва формируется структура, основными составляющими которой являются выделения полигонального феррита, игольчатого и пластинчатого с упорядоченными и неупорядоченными вторыми фазами. Особенностью структуры является наличие укрупненных образований указанных морфологических форм феррита (рис. 2, а). Микротвердость составляющих изменяется от HV 145 до HV 187.

Микроструктура металла шва с добавлением нанопорошка Al₂O₃ в количестве 0,5% имеет измельченную дисперсную структуру, состоящую в основном из верхнего бейнита, частично нижнего и игольчатого феррита (рис. 2, б). Микротвердость составляющих изменяется от HV 264 до HV 304.

Металл шва с добавлением нанопорошка Al₂O₃ в количестве 2,5 % объемных долей преимущественно имеет микроструктуру внутризеренного феррита и феррита с упорядоченными и неупорядоченными вторыми фазами (рис. 2, в). Микротвердость составляющих практически не меняется и находится в пределах HV 180...189.

Добавление нанопорошка Al₂O₃ в количестве 4, 5 % объемных долей приводит к формированию в структуре внутризеренного феррита с выделениями игольчатого и феррита с упорядоченными вторыми фазами (рис. 2, г). Микротвердость составляющих изменяется соответственно от HV 188 до HV 236.

Отсюда можно сделать вывод, что основную роль в формировании структуры с повышенными прочностными и вязкими свойствами выполняют введенные только в небольшом количестве (0,5 %) наноксиды, а повышение их концен-

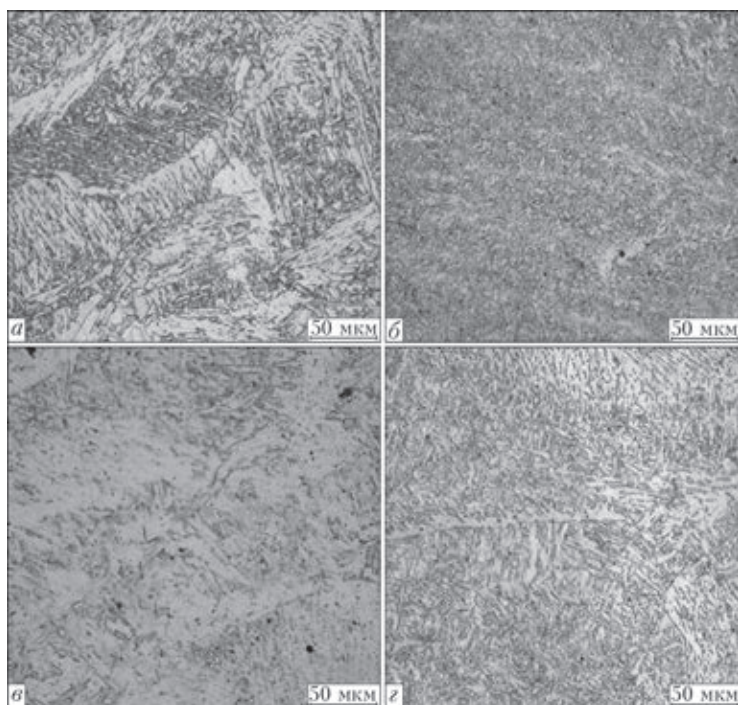


Рис. 2. Микроструктура исходного шва (а) и с добавлением нанопорошка Al₂O₃ в количестве: б — 0,5 %; в — 2,5; г — 4,5

трации, видимо, способствует коагуляции и коалиценции с неметаллическими включениями материала во время кристаллизации сварочной ванны и существенного влияния на структурообразование не оказывает.

Действительно, компьютерная обработка результатов распределения неметаллических включений по размеру позволила выделить из общего массива данных три размерных диапазона: включения размерами до 0,3 мкм, от 0,3 до 0,8 мкм и более 0,8 мкм.

Характерной особенностью неметаллических включений в металле шва является их меньший размерный диапазон при вводе в сварочную ванну наноксидов (рис. 3).

Так, если в исходном шве на размерный диапазон 0,1...0,25 мкм приходится от 5 до 10 включений и на диапазон 0,5...1 мкм от 5 до 40 включений, то в случае ввода наноксида на первый диапазон приходится от 8 до 22 включений и на второй от 5 до 27 включений.

Выявленные закономерности подтверждаются также результатами обработки размеров включений только сферической формы по показателю диаметра равнозначной окружности. Для примера на рис. 4 приведены гистограммы по объемному содержанию и распределению таких включений в металле шва для исходного состояния и с наличием наноксида титана.

В исходном состоянии без добавления нанопорошка оксида основная часть сферических включений от 4 до 6 % приходится как на диапазон размеров до 0,3 мкм, так и на диапазоны 0,3...0,8 мкм и выше. При этом наблюдаются выделения до 9 % частиц размерами до 0,31...0,37 мкм (рис. 4, а).

При добавлении нанопорошка оксида TiO_2 в количестве 0,5 об. % часть сферических включений как размером до 0,3 мкм, так и в диапазоне 0,3...0,55 мкм возрастает от 6 до 14 %. При этом практически не наблюдается наличие включений с размерами больше 0,8 мкм (рис. 4, б).

Результаты локального спектрального анализа химического состава включений показали, что независимо от размера в каждом из них наблюдается существенное повышение концентрации углерода, кислорода, алюминия, серы, титана, марганца. Особенно это заметно для углерода, кислорода, серы (несколько порядков).

Ввод наноксидов, при сохранении общей картины по составу указанных элементов, несколько изменяет ее в сторону

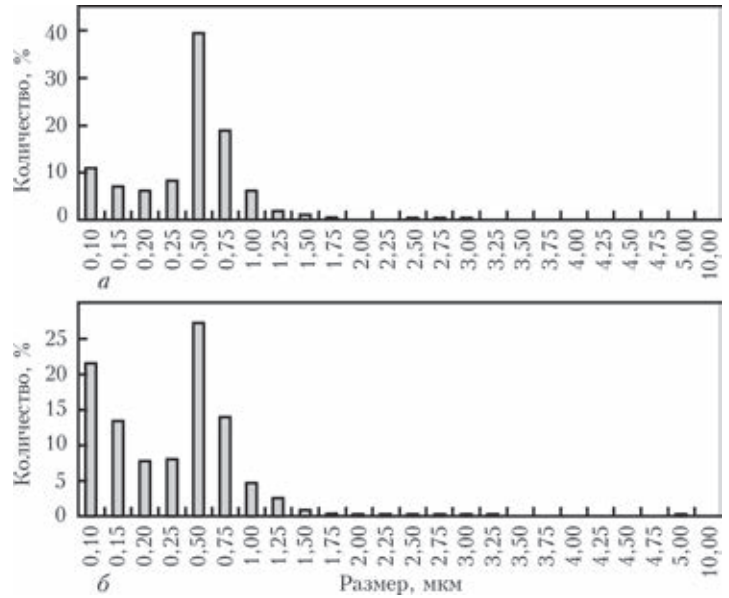


Рис. 3. Гистограмма распределения количества неметаллических включений по размерам: а — в исходном шве; б — в шве с добавлением нанопорошка оксида алюминия в количестве 0,5 %

более высокого содержания кислорода, алюминия и титана, что указывает на наличие во включениях оксидов этих элементов.

Анализ тройных диаграмм оксидов систем $SiO_2-Al_2O_3-MnO$ и $TiO_2-Al_2O_3-MnO$ для наиболее характерного диапазона размера включений 0,3...0,8 мкм также подтверждает повышенное содержание оксидов Al_2O_3 и TiO_2 (рис. 5).

Так, если в исходном шве значительная часть включений как одной, так и другой системы содержит оксид марганца от 50 до 90 %, оксид алюминия до 40 % и оксид титана до 20 % (рис. 5, а, б), то при введении в сварочную ванну TiO_2 в количестве

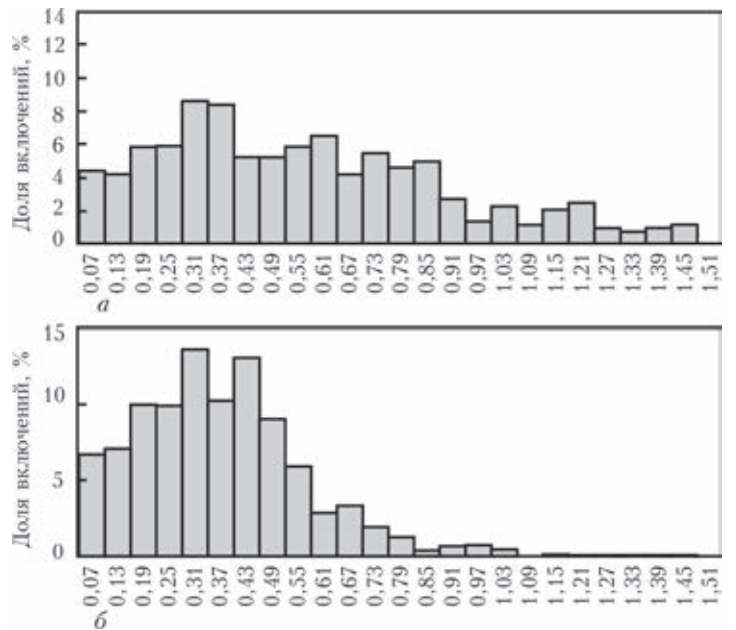


Рис. 4. Гистограмма распределения включений в металле сварного шва за показателем диаметра равнозначной окружности в мкм: а — в исходном состоянии; б — с наноксидом TiO_2 в количестве 0,5 об. % (сварка стали 10Г2ФБ)

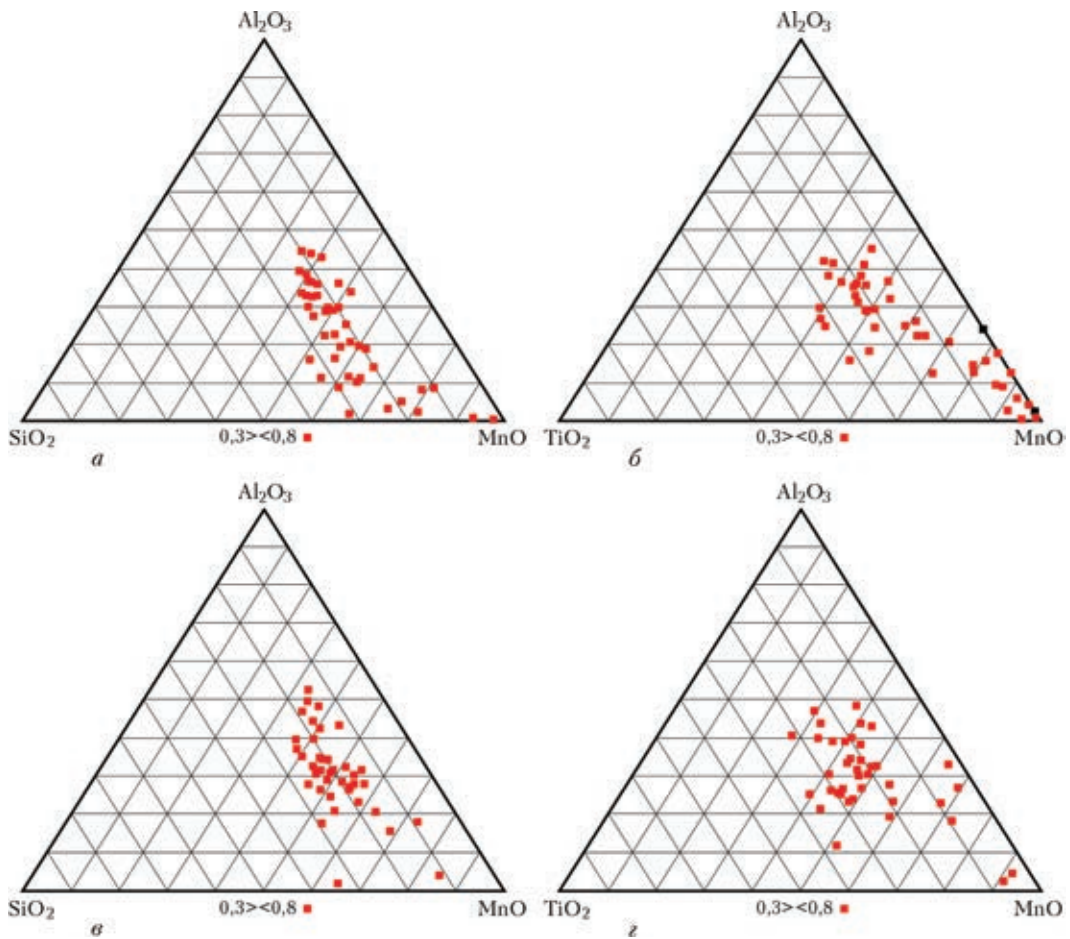


Рис. 5. Тройные диаграммы оксидов систем $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ и $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$: а, б — исходный шов; в, г — 0,5 % TiO_2
 0,5% высокое содержание оксида марганца встречается только в единичных включениях, а присутствие во включениях как оксида алюминия, так и титана увеличивается до 55 и 40 % соответственно (рис. 5, в, г).

Таким образом, комплексный анализ включений указывает на существенное отличие их размеров, плотности распределения и состава в металлической матрице при вводе наноксидов, что оказывает влияние на структуру металла швов.

Действительно, по результатам металлографического анализа установлено, что наиболее распространенными морфологическими формами феррита в структуре металла швов являются блочный феррит (БФ), пластинчатый феррит (ПФ), внутризеренный игольчатый феррит (ИФ), феррит Видманштетта (ФВ), верхний (ВБ) и ниж-

ний бейнит (НБ). Процентное содержание каждой из форм в исследованных швах при сварке стали 10Г2ФБ приведено в табл. 1.

Исходная структура сварных швов характеризуется повышенным содержанием хрупких составляющих (блочный феррит, феррит Видманштетта, верхний бейнит) и формированием игольчатого феррита до 10 % с высоким коэффициентом формы (L/B) 4...7 и длиной игл до 20 мкм.

Микроструктура металла шва имеет достаточно высокое содержание внутризеренного полигонального феррита с выделениями по границам зерен аллотриоморфного феррита (рис. 6, а-в). Швы с такой структурой характеризуются низким уровнем вязкости и пластичности металла. Значения микротвердости структурных составляющих изменяются от $HV\ 231$ до $HV\ 253$.

Структура металла шва с наноксидом TiO_2 в количестве 0,5 % характеризуется пониженным содержанием хрупких составляющих (блочный феррит, феррит Видманштетта, верхний бейнит) и повышенным содержанием игольчатого феррита до 40 % с более благоприятным коэффициентом формы (L/B) 3...5 и длиной игл до 5 мкм в сравнении с исходной структурой (рис. 6, г-е).

Таблица 1. Характерные морфологические формы феррита в структуре швов

Исследованный шов	Составляющие микроструктуры металла швов, %					
	БФ	ПФ	ИФ	ВБ	НБ	ФВ
Исходный шов, без наноксидов	до 10	10...20	до 10	20...40	20...40	до 35
Шов с 0,5 % наноксидов TiO_2	до 10	до 10	20...40	10...20	10...15	до 15

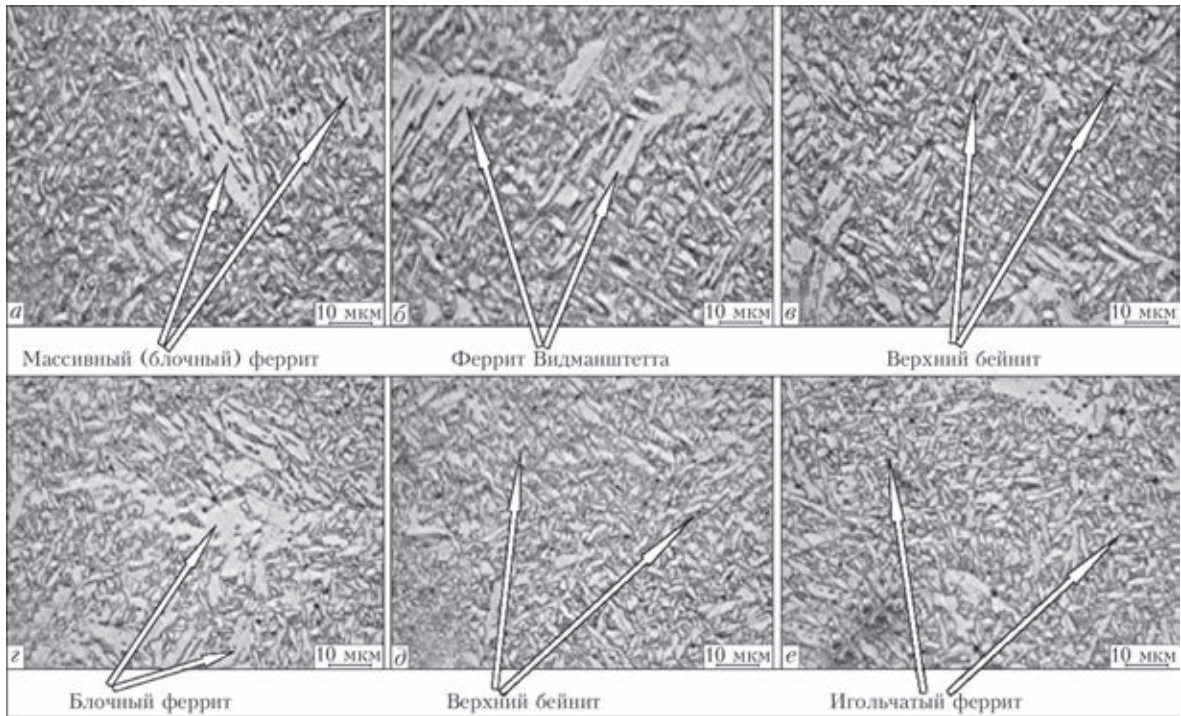


Рис. 6. Характерные структуры металла шва без наноксидов (а–в); с наноксидом TiO_2 в количестве 0,5 об. % (г–е). Стрелками показаны характерные морфологические формы феррита

Швы с такой структурой характеризуются сочетанием достаточно высокого уровня показателей вязкости, пластичности и прочности металла. Измерения показали, что значения микротвердости структурных составляющих изменяются от $HV\ 230$ до $HV\ 250$.

Таким образом, введение в сварочную ванну наноксидов, в частности титана, приводит к позитивным структурным изменениям с точки зрения формирования вязких морфологических форм феррита, что приводит к повышению механических свойств металла швов (табл. 2).

Как следует из данных табл. 2, наблюдается повышение предела текучести на 157 МПа и прочности на 105 МПа при введении в сварочную ванну наноксидов титана, при этом ударная вязкость также увеличивается в 2 раза. Таким образом, независимо от марки исследованных низколегированных сталей и типа введенных наноксидов общим является изменение как размера, плотности распределения и состава включений, так и их положительное влияние на структуру и механические свойства металла швов.

О роли введенных наноксидов в структурообразовании свидетельствуют также данные термограмм дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследования выявили отличия как в температурах плавления, так и кристаллизации металла, модифицированного наноксидами (табл. 3).

Общей закономерностью является некоторое снижение температур плавления металла швов при введении наноксидов.

Известно, что наноструктурные материалы отличаются существенно более низкой температурой плавления [15], следовательно, некоторое снижение температур ликвидуса может быть связано с наличием наноксидов в металле швов. Снижение температуры плавления проявляется по-разному для оксидов титана и алюминия. Так, при температуре плавления исходного металла $1543,4\ ^\circ C$ ее снижение до $1535,8\ ^\circ C$ наблюдается при введении 0,5 % TiO_2 и в большей степени до $1522,5\ ^\circ C$ при 1 % Al_2O_3 .

В то же время, за исключением 1 % Al_2O_3 , наблюдается повышение температур кристаллизации металла швов, модифицированных наноксидами. При этом общей закономерностью является, независимо от исследованного диапазона изменений объемной доли введенных наноксидов, уменьшение интервала кристаллизации модифицированного металла.

Так, если для исходного металла он составляет $43,9\ ^\circ C$, то наблюдаемое уменьшение для исследованного диапазона изменений каждого из наноксидов практически одинаково и для оксида алю-

Таблица 2. Результаты механических испытаний при сварке сталей А-514 (18ГСХНФ) проволокой 09Г2С

Исследованный металл шва	Предел текучести, σ_T , МПа	Предел прочности, σ_B , МПа	Относительное удлинение, %	Относительное сужение, %	Ударная вязкость KCV , кДж/м ²
Без нанопорошков	357	542	21	61	4,6
С наноксидом TiO_2 в количестве 0,5 %	514	647	18	54	9,3

Таблица 3. Теплофизические характеристики металла швов

Сплав	$T_{л}, ^\circ\text{C}$	$T_{с}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$
Исходный металл	1543,4	1499,5	43,9
TiO ₂ -0,5 %	1535,8	1524	11,8
TiO ₂ -1 %	1540,6	1527,7	12,9
Al ₂ O ₃ -0,5 %	1541,9	1518,6	23,3
Al ₂ O ₃ -1 %	1522,5	1499	23,5

$T_{с}$ — температура солидус; $T_{л}$ — температура ликвидус; ΔT — интервал кристаллизации.

миния составляет $\Delta T = 23,3 ^\circ\text{C}$, для оксида титана $\Delta T = 11,8 ^\circ\text{C}$.

Отсюда можно сделать вывод, что действие нанооксидов проявляется уже на стадии кристаллизации, изменяя ее условия в сторону более ускоренного прохождения, возможно как следствие появления на включениях дополнительных центров зародышеобразования, то есть их действия как модификаторов 2-го рода.

На данном этапе исследований не представляется возможным дать однозначную трактовку роли нанооксидов в механизме управления структурообразованием металла швов. Их роль может также проявляться как модификаторов 3-го рода (инокуляторов), которые находясь в расплаве и отбирая тепло на собственный нагрев и, при определенных условиях, расплавление снижают температуру расплава, что приводит к росту скорости кристаллизации. Кроме того, как установлено в работах ИЭС им. Е.О. Патона, их воздействие может также проявляться и на этапе вторичной кристаллизации, влияя на устойчивость аустенита к превращению.

Накопление и анализ экспериментальных данных в этом направлении работ позволит выделить наиболее существенные стороны проявления неметаллических включений, в том числе наноразмерного диапазона, на структурообразование сварного шва.

Выводы

Показано, что увеличение объемной доли введенных в сварочную ванну нанооксидов от 0,5 до 4,5 % приводит к увеличению от 0,46 до 0,87 общей доли неметаллических включений в металле шва, при этом существенные структурные изменения проявляются при вводе объемной доли нанооксида, не превышающей 0,5 %. Характерным в этом случае является увеличение доли включений в малом размерном диапазоне 0,07...0,5 мкм. В металле швов, модифицированных нанооксидами включения содержат повышенное содержание кислорода, алюминия и титана, что указывает на их преимущественный состав из оксидов этих элементов.

Введение нанооксида титана способствует снижению хрупких составляющих феррита и повышению содержания игольчатого, что приводит к повышению механических свойств металла швов, в частности ударной вязкости. Введение нанооксидов уменьшает интервал кристаллизации металла швов, что может свидетельствовать о их действии как модификаторов 2-го рода.

1. Takamura J., Mizoguchi S. Roles of oxides in steels performance – Metallurgy of oxides in steels // Proc. 6th Int. Iron and Steel Cong., ISIJ, Tokyo. – 1990. – Vol. 1. – P. 591–597.
2. Microstructure control of steels through dispersoid metallurgy using novel grain refining alloys / O. Grong, L. Kolbeinsen, C. van der Eijk, G. Tranell // ISIJ Int. – 2006. – № 46. – P. 824–831.
3. Effect of inclusion size on the nucleation of acicular ferrite in welds / T.K. Lee, H.J. Kim, B.Y. Kang, S.K. Hwang // II ISIJ Int. – 2000. – 40. – P. 1260–1268.
4. Yamamoto K., Hasegawa T., Takamura J. Effect of boron on intra-granular ferrite formation in Ti-Oxide bearing steel // ISIJ Int. – 1996. – 36. – P. 80–86.
5. Influence of aluminum content on the characterization of microstructure and inclusions in high-strength steel welds / W. Vanovsek, C. Bernhard, M. Fiedler, G. Posch // Welding in the World. – 2013. – 57, Is. 1. – P. 73–83.
6. Jun Seok Seo, Hee Jin Kim, Changhee Lee. Effect of Ti addition on eeld microstructure and inclusion characteristics of bainitic GMA welds // ISIJ International. – 2013. – 53. – № 5. – P. 880–886.
7. Головки В.В., Григоренко Г.М., Костин В.А. Влияние нановключений на формирование структуры металла швов ферритно-бейнитных сталей (Обзор) // Зб. наук. праць НУК. – 2011. – № 4. – С.
8. Дослідження впливу нанорозмірних карбідів титану на формування мікроструктури та властивостей зварного шва / І.К. Походня, В.В. Головки, С.М. Степанюк, Д.Ю. Єрмоленко // ФХММ. – 2012. – № 6. – С. 68–75.
9. Головки В.В., Степанюк С.М., Єрмоленко Д.Ю. Дослідження впливу наноутворень в металі на формування мікроструктури зварного шва та його механічні властивості // Стrojительство, матеріалознавство, машиностроєння: Сб. наук. тр. – 2012. – Вып. 64. – С. 155–159.
10. Головки В.В., Походня І.К. Влияние неметаллических включений на формирование структуры металла швов высокопрочных низколегированных сталей // Автомат. сварка. – 2013. – № 6. – С. 3–11.
11. Головки В.В., Степанюк С.Н., Ермоленко Д.Ю. Технология сварки высокопрочных низколегированных сталей с введением титансодержащих инокуляторов // Наноразмерные системы и материалы в Украине / Ред. А.Г. Наумовец (глав. ред.); НАН Украины. – Киев: Академперіодика, 2014. – С. 395–399.
12. Головки В.В., Степанюк С.Н., Ермоленко Д.Ю. Влияние титансодержащих инокулянтов на структуру и свойства металла швов высокопрочных низколегированных сталей // Автомат. сварка. – 2015. – № 2. – С. 16–20.
13. Влияние нанопорошковых инокуляторов на структуру и свойства литого металла высокопрочных низколегированных сталей / Г.М. Григоренко, В.А. Костин, В.В. Головки и др. // Современ. электрометаллургия. – 2015. – № 2. – С. 32–41.
14. Пат. № 98985 UA, МПК (2006.01) В 23К 9/16. Спосіб електродугового зварювання з введенням у зварювальну ванну нанокомпонентів / В.Д. Кузнецов, П.І. Лобода, С.К. Фомічов и др. – № у 2014 13486; Заявл. 15.12.14; Опубл. 12.05.15; Бюл. № 9.
15. Рагуля А.В., Скороход В.В. Консолідовані наноструктурні матеріали. – Київ: Наук. думка, 2007. – 349 с.

Поступила в редакцию 21.10.2015