

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МЕТАЛЛА ВАННЫ ПРИ ДУГОВЫХ СПОСОБАХ СВАРКИ

**В.В. ГОЛОВКО, Л.А. ТАРАБОРКИН**

ИЭС им. Е.О. Патона НАНУ. 03860, г. Киев-150, ул. Казимира Малевича (Боженко), 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Важной задачей в настоящее время является создание на основе системного подхода комплексного расчетного алгоритма для численного прогнозирования образования и роста неметаллических включений в металле шва, одним из существенных блоков которого является расчетная оценка химического состава металла ванны при дуговых способах сварки, представляющая интерес и рассматриваемая в настоящей работе. Предложен метод расчета состава металлического расплава сварочной ванны при дуговой сварке. Разработанная методика базируется на моделировании термодинамики межфазного взаимодействия в системе «металл–шлак–парагазовая фаза» в диапазоне температур, характерном для существования сварочной ванны при дуговых способах сварки. Прогнозируемый состав металлического расплава может служить исходной базой для моделирования содержания, размеров, морфологии и химического состава неметаллических включений в металле сварных швов. Библиогр. 11, табл. 3, рис. 3.

*Ключевые слова:* дуговая сварка, сварочная ванна, расплав, термодинамика, включения, шлак, химический состав, моделирование, прогнозирование

Выдающимся достижением XX века в области черной металлургии стало создание высокопрочных низколегированных (ВПНЛ) сталей. Оптимальное сочетание механических свойств и экономичности изготовления этих сталей обусловило бурное их развитие и широкое внедрение [1, 2]. Возможность достижения такого сочетания обеспечивается, в частности, за счет использования процессов рафинирования и экономного микролегирования [3].

Основные усилия металлургов были направлены на получение металла с более измельченной структурой зерен, так как именно размер зерна является одним из самых существенных факторов, определяющих служебные свойства низколегированных сталей [4].

Тот опыт работ по изучению особенностей влияния неметаллических включений на условия формирования структуры низколегированных сталей и уровень их служебных свойств, который привел к созданию промышленных технологий производства современных конструкционных сталей, свидетельствует об актуальности исследований влияния неметаллических включений на структуру и механические свойства металла сварных швов низколегированных сталей повышенной и высокой прочности [5, 6].

В связи с этим представляется важной и интересной задача создания на основе системного подхода комплексного расчетного алгоритма для численного прогнозирования образования и роста неметаллических включений в металле шва, одним из существенных блоков которого является расчетная оценка химического состава металла ванны при дуговых способах сварки, представляющая безусловный самостоятельный интерес, и рассматриваемая в настоящей работе.

Сварка под флюсом является одним из самых сложных процессов для комплексного описания картины причинно-следственных связей в системе «состав–структура–свойства». В формировании металла шва принимают участие все известные в настоящее время агрегатные состояния материи: твердое вещество, жидкость, газовая фаза и плазма. Металлургические реакции в этих фазах и на межфазных границах протекают в диапазоне температур примерно от 1000 до 10000 К. Длительность указанных реакций составляет от  $10^{-6}$  с до нескольких секунд. В процессе сварки содержание компонентов в отдельных фазах может существенно изменяться. Наличие высокоградиентных температурных и концентрационных полей, характерных для сварочных процессов, накладывает существенный отпечаток на характер протекающих взаимодействий. Дополнительные слож-

---

В этом номере представлено несколько статей (с. 14–41, 53–55, 69–70), подготовленных сотрудниками отдела «Физико-химические процессы в сварочной дуге» ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины, посвященные памяти создателя и бессменному руководителю отдела, академику Игорю Константиновичу Походне. Статьи освещают развитие некоторых научных идей и технологических подходов к решению проблем обеспечения высокого качества сварочных материалов, которые характерны для разработок ИЭС. Эти направления остаются приоритетными для тематики отдела и в настоящее время.

© В.В. Головкин, Л.А. Тараборкин, 2016

ности, связанные с моделированием процесса формирования неметаллических включений, вызваны тем, что основная масса включений образуется в расплавленном металле сварочной ванны [7], в то время как при расчетах их характеристик используется информация о химическом составе закристаллизовавшегося металла. При этом не учитывается изменение содержания легирующих и примесных элементов в стали в результате взаимодействия между металлической и шлаковой фазами на протяжении всего времени существования расплава, которое может оказывать существенное влияние на содержание и химический состав включений [8]. Для получения объективной информации о составе, морфологии и размерах неметаллических включений необходимо проводить расчетную оценку, исходя из данных о сварочной ванне, т. е. о составе металла в температурном диапазоне выше температуры начала его кристаллизации.

С целью упрощения поставленной задачи используется поэтапный метод изучения особенностей металлургии сварки под флюсом. Для этого принято условное схематическое разделение процесса формирования металла шва на три зоны: зона реакций на стадии капель (от температуры кипения железа 3134 до 10000 К), зона реакций в области высоких температур (от 2500 до 3134 К) и зона реакций в области низких температур (от 1800 до 2500 К).

В соответствии с описанным разделением были сформированы три основные расчетные схемы, использованные для исследования металлической, шлаковой и газовой фаз соответственно.

На сегодня единственным широко доступным методом расчета активностей в металлической фазе, обеспеченным числовыми значениями параметров для большинства используемых в металлургии элементов является метод (разложения) Вагнера [9], поэтому он был выбран в качестве базового.

Однако метод Вагнера не включает термодинамических требований к уравнению состояния. В то же время теория субрегулярных растворов (ТСР), представляя достаточно простую модель, удовлетворяющую определенным термодинамическим требованиям, и имея значительные преимущества при описании многокомпонентных систем, не обеспечена числовыми значениями параметров.

Совместное использование ТСР с расчетом коэффициентов распределения по параметрам взаимодействия Вагнера в термодинамической модели распределения элементов между металлом, шлаком и газовой фазой обеспечивает более высокую

корреляцию расчетных и экспериментальных данных во всей области составов.

Для расчета активностей в шлаковой фазе наилучшей представляется модель коллективизированных электронов А.Г. Пономаренко, в которой шлаки рассматриваются как раствор, компонентами которого являются элементы Периодической системы, что позволяет вычислять их активности независимо. Поэтому для расчетного моделирования системы металл–шлак была использована методика оценки термодинамических функций шлака как фазы с коллективизированными электронами (метод коллективизированных электронов, МКЭ) [10], полностью обеспеченный всеми необходимыми численными параметрами и позволяющий рассчитывать активности компонентов шлаковой фазы, а также самым общим образом учитывать нестехиометричность всех фаз.

Для расчета газовой фазы использовали расчетный реактор термодинамического равновесия (ТЕР), спроектированный для вычисления химического равновесия в многокомпонентных гетерогенных системах [11]. В основе алгоритма программы реактора термодинамического равновесия лежит общий принцип максимума энтропии  $S$  для вычисления химического и фазового состава, а соответствующая программа работает в составе пакета программ Chemical WorkBench (компания «Кинетические технологии», Россия, Москва). Согласно указанному принципу, равновесное состояние характеризуется однородным распределением термодинамических параметров в рассматриваемом объеме, а химический состав соответствует максимуму вероятности распределения энергетических уровней для макрочастиц:

$$S = S_{\max} \text{ при } M_j = \text{const}; U = \text{const}; v = \text{const},$$

где  $M_j$  — масса  $j$ -го химического элемента;  $U$  — функция внутренней энергии;  $v$  — удельный объем.

Соответствующие уравнения состояния для расчетных параметров термодинамического равновесия выводятся исходя из того, что энтропия многокомпонентной системы складывается из энтропии различных отдельных компонентов и фаз: компонентов типа нейтрального газа и ионов, обладающих свойствами идеального газа; компонентов, образовавших чистые конденсированные фазы (твердое или жидкое состояние) и конденсированные растворы. В частности, энтропия газовой фазы определяется по формуле

$$S_g = \sum_{i=1}^k \left( S_i^0 - R \ln \frac{RT}{p} M_i \right) M_i,$$

где  $S_i^0$  — стандартная абсолютная энтропия;  $M_i$  — число молей  $i$ -го компонента на 1 кг системы;  $p = RTM_i/v$  — давление  $i$ -го компонента.

Энтропия компонентов, образующих отдельную чистую конденсированную фазу в соответствии с принципом аддитивности, равна

$$S_c = \sum_{n=1}^{N_c} S_n^0 M_n,$$

где  $S_n^0$  — энтропия конденсированной фазы на один моль вещества;  $M_n$  — число молей на 1 кг конденсированной фазы;  $N$  — общее число отдельных конденсированных фаз.

Параметры равновесного состояния находятся как значения всех переменных исследуемой системы, включая число молей компонентов, при условии максимума энтропии и дополнительных ограничений на параметры, налагаемые законами сохранения массы. Процедура вычисления искомым параметров основана на методе Лагранжа с использованием метода Ньютона–Рафсона решения системы нелинейных уравнений [11].

Разработанная расчетная схема позволяет численно оценить массовые доли легирующих элементов в сварочной ванне и металле сварного шва при дуговой сварке под флюсом на основе сведений о химическом составе флюса, проволоки и свариваемой стали.

Входными параметрами выступают такие величины:

- химический состав флюса, представленный в оксидно-солевом виде, причем предполагается, что начальный состав шлаковой системы совпадает с составом флюса и содержит все или некоторые из перечисленных компонентов:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ , сумма процентных содержаний которых должна равняться 100 %;

- массовые доли легирующих компонентов Si, Ti, Mn, Al (%), а также кислорода в стали и сварочной проволоке;

- доля участия основного металла в металле сварочной ванны;

- температурные характеристики рассматриваемого процесса.

Соответствующие выходные (результатные) переменные расчета:

- массовая доля кислорода (%) в сварочной ванне;

- массовые доли легирующих элементов Si, Ti, Mn, Al (%) в сварочной ванне;

- массовые доли легирующих элементов Si, Ti, Mn, Al (%) в металле сварного шва.

Таким образом, алгоритм расчетной оценки содержит следующие этапы (рис. 1):

1) определение по расчетному реактору термодинамического равновесия содержания кислорода в газовой фазе, который поступил в результате реакций между шлаком и сварочной дугой. Особенностью данного этапа является то, что среди формально термодинамически возможных продуктов химических реакций на стадии капли программа Chemical WorkBench выдает значительное число таких, которые на практике (ввиду чрезвычайно малых соответствующих содержаний) можно не учитывать в дальнейших расчетах, поэтому полученный список продуктов реакции подвергается ревизии и соответствующему существенному сокращению;

2) расчет содержания кислорода [O] в сварочной ванне, для чего к полученному в п.1 значению необходимо сначала добавить долю, поступающую из проволоки (получившаяся промежуточная сумма соответствует содержанию кислорода в капле), а затем прибавить к вычисленному значению содержание кислорода в основном металле с учетом доли участия основного металла в формировании сварного шва. Как правило, результирующее значение [O] не превышает 0,1 мас. %, и поэтому его можно приравнять к активности кислорода  $[a_O]$  в сварочной ванне;

3) расчет содержания кислорода в шлаке, для чего достаточно рассчитать активность кислорода ( $a_O$ ) в шлаке по МКЭ согласно работе [10];

4) расчет содержания легирующих элементов Si, Ti, Mn, Al (мас. %) в сварочной ванне и шве.

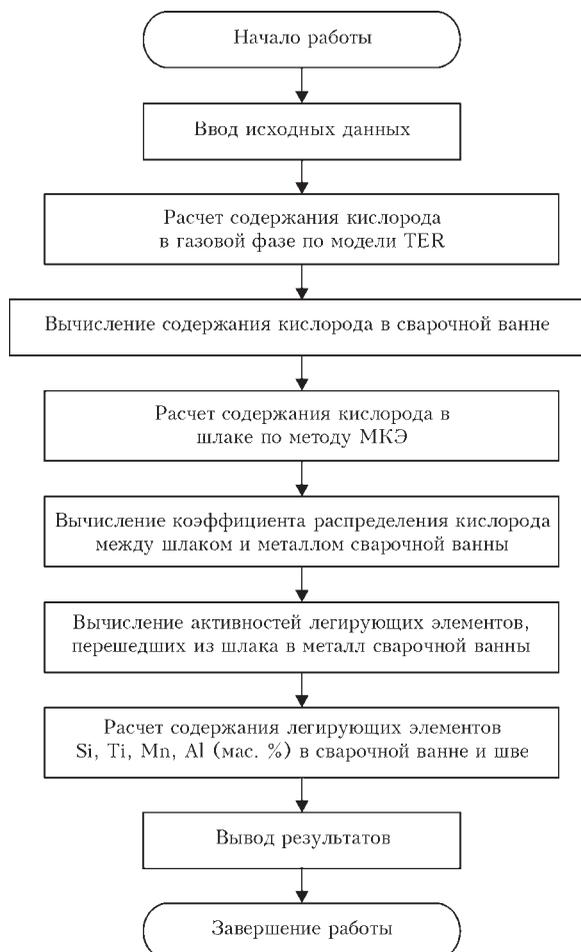


Рис. 1. Блок-схема алгоритма программы расчета химического состава металла ванны при дуговых способах сварки

4) определение коэффициента распределения кислорода  $L_O$  между шлаком и металлом сварочной ванны по формуле  $L_O = (a_O)/[a_O]$ ;

5) вычисление активности легирующих элементов  $[a_{Me}]$ , перешедших из шлака в металл сварочной ванны по формуле  $[a_{Me}] = (a_{Me})/L_{Me}$ , где для простоты можно принять, что коэффициенты распределения легирующих элементов между шлаком и сварочной ванной  $L_{Me}$  приблизительно равны найденному в п. 4 коэффициенту  $L_O$ ;

б) расчет содержания каждого легирующего элемента Si, Ti, Mn, Al (мас. %) в сварочной ванне и шве как сумму его содержаний в капле, в основном металле (с учетом доли его участия) и легирующих, перешедших из шлаковой фазы (см. п.5).

Компьютерную реализацию описанного алгоритма выполнили в объектно-ориентированной среде визуального программирования Delphi 7. Созданная компьютерная программа работает под управлением операционной системы Windows XP.

После запуска программа выводит на экран монитора форму (рис. 2), которая содержит поля и таблицы для ввода и вывода данных, приведенных в описании алгоритма. Программа позволяет выполнять многовариантные вычисления для фиксированного набора значений входных переменных, поскольку допускает выполнение нового расчета без полной очистки всей формы, т. е. после изменения лишь некоторых (даже одного) из введенных значений. Проверку адекватности разработанной расчетной оценки проводили при дуговой сварке агломерированными флюсами, состав которых был построен на шлаковой системе  $MgO-SiO_2-Al_2O_3-CaF_2$ ; схема формирования сварного шва, используемая для оценки доли участия основного металла в металле сварочной ванны, приведена на рис. 3.

За счет изменения соотношения  $MgO/SiO_2$  изменяли кислородный потенциал флюсов с целью исследования возможности прогнозирования его влияния на условия формирования неметаллических включений.

Сварку под флюсом выполняли в сочетании со сварочной проволокой Св-08ГА диаметром 4 мм в соответствии с требованиями ISO 14 171:2000.

В ходе экспериментов изготавливали стыковые соединения из низколегированной стали марки 10ХСНД толщиной 25 мм с разделкой кромок под

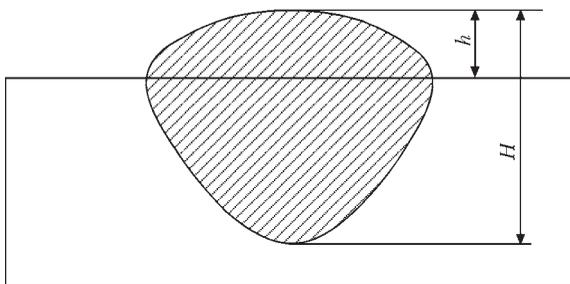


Рис. 3. Схема формирования сварного шва



Рис. 2. Окно программы для численного моделирования перехода легирующих элементов в сварочную ванну и шов при сварке под флюсом

углом 60° и зазором в корне шва 20 мм. Из металла последнего прохода, который был расположен по середине верхнего слоя, вырезали темплеты для изготовления шлифов для металлографических исследований.

Металлографические исследования проводили на поперечных шлифах, вырезанных из сварных соединений. Количественный анализ неметаллических включений и определение общей загрязненности шва включениями выполняли с помощью оптического микроскопа НЕОРНОТ-30 (Carl Zeiss Jena, Германия), оснащенного цифровой фотокамерой высокого разрешения. В частности, распределение включений по размерам определяли по снимкам, размер которых составлял 2592×1944 пикселя. По заданной программе выполняли подсчет количества включений в каждом образце по размерным группам — от минимального размера до максимального. Анализ химического состава неметаллических включений выполняли на электронном микроскопе JSM-35 (Япония) с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA-350 (Великобритания) «по точкам» с целью устранения фонового излучения.

Составы (в массовых долях, %) экспериментальных флюсов (табл. 1; всего было 20 вариантов) рассчитали в соответствии с оптимальным математическим планом эксперимента. Значения их основностей вычисляли по формуле

Таблица 1. Составы использованных в исследовании флюсов и их основности

Номер флюса	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	BI
3	40	30	15	15	1,83
9	20	35	20	25	1,20
14	20	40	25	15	0,78
19	35	40	0	25	3,00
20	35	0	40	25	1,50

Таблица 2. Расчетное (в сварочной ванне) и экспериментальное (в металле шва) содержание элементов

Номер флюса	Экспериментальные данные, мас. %				Расчетные данные, мас. %			
	O	Mn	Al	Si	O	Mn	Al	Si
3	0,035	0,71	0,0108	0,637	0,1426	1,1474	0,2025	0,8445
9	0,029	0,67	0,0128	0,668	0,0548	1,1904	0,3877	0,675
14	0,046	0,65	0,0154	0,676	0,0618	1,1904	0,4312	0,7145
20	0,028	0,63	0,008	0,688	0,0581	1,1818	0,4059	0,868
19	0,024	0,75	0,0182	0,583	0,337	1,1732	0,002	0,4831

$$VI = \frac{MgO + CaF_2}{SiO_2 + 0,5Al_2O_3}$$

В табл. 2 приведены результаты сопоставления расчетных содержаний кислорода и легирующих в металле шва с данными по их определению в образцах наплавленного металла, которые были получены при сварке под опытными флюсами. Для справки содержание этих элементов приведено в табл. 3.

Наблюдаемые различия между расчетными и экспериментальными данными обусловлены процессами образования неметаллических включений в металле сварного шва в двухфазной зоне, расположенной в междендритных объемах, при температурах ниже температуры равновесной кристаллизации. Кроме того, они еще раз подчеркивают, что для прогноза состава и содержания неметаллических включений в металле образовавшегося шва некорректно использовать данные по его химическому составу, являющемуся конечным продуктом всех произошедших процессов и реакций. Более адекватным представляется использование с этой целью расчетных данных по составу «виртуальной» сварочной ванны.

Аналогичные расчеты были выполнены и для других легирующих элементов (Ti, Si, Al). Таким образом, полученные с помощью описанной модели расчетные данные по содержанию легирующих элементов и кислорода в металле шва могут выступать в качестве исходных величин для моделирования как интегрального состава неметаллических включений, так и их морфологии, а также состава отдельных фаз, образующих эти включения, исходя из объективной информации о начальных условиях их формирования.

Предложенный подход и разработанная расчетная схема могут быть распространены и на другие способы дуговой сварки плавлением (покрытыми электродами, порошковой проволокой), в которых присутствуют металлическая, парогазовая и шлаковая фазы.

### Выводы

Предложен метод расчета состава металлического расплава сварочной ванны. Разработанная методи-

Таблица 3. Содержание кислорода и легирующих элементов в основном металле и проволоке

Материал	Содержание, мас. %			
	O	Mn	Al	Si
Основной металл	0,005	0,87	0,002	0,28
Проволока	0,016	0,98	0,002	0,065

ка базируется на моделировании термодинамики межфазного взаимодействия в системе «металл–шлак–парогазовая фаза» в диапазоне температур, характерном для существования сварочной ванны при дуговых способах сварки. Прогнозируемый состав металлического расплава может служить исходной базой для последующего моделирования содержания, размеров, морфологии и химического состава неметаллических включений в металле сварных швов.

1. *Weng Y.* Microstructure refinement of structural steel in China // *ISIJ International*. – 2003. – 43, № 11. – P. 1675–1682.
2. *Borovikov A.V.* Production of straight-seam large-diameter pipes made of steel of strength class X80 // *Metallurgist*. – 2003. – Vol 47. – P. 9–10.
3. *Kim Y.M., Kim S.K., Lim Y.J., Kim N.J.* Effect of microstructure on the yield ratio and low temperature toughness of linepipe steels // *ISIJ International*. – 2002. – 42, № 12. – P. 1571–1577.
4. *An ultra-low carbon, thermomechanically controlled processed microalloyed steel: microstructure and mechanical properties* / R. Shukla, S.K. Das, B.R. Kumar et al. // *Metallurgical and Material Transactions A*. – 2012. – 43A, № 12. – P. 4835–4845.
5. *Park J.S., Lee C., Park J.H.* Effect of complex inclusion particles on the solidification structure of Fe–Ni–Mn–Mo alloy // *Ibid.* – 2012. – 43B, № 12. – P. 1550–1557.
6. *Sarma D.C., Karasev A.V., Jonson P.G.* On the role of non-metallic inclusions in the nucleation of acicular ferrite in steels // *ISIJ International*. – 2009. – 49, № 7. – P. 1063–1074.
7. *Babu S.S.* Thermodynamic and kinetic models for describing microstructure evolution during joining of metals and alloys // *International Materials Reviews*. – 2009. – № 6. – P. 333–367.
8. *Inclusion population evolution in Ti-alloyed Al-killed steel during secondary steelmaking process* / E. Zinngrebe, C. Van Hoek, H. Visser et al. // *ISIJ International*. – 2012. – 52, № 1. – P. 52–61.
9. *Computer application of thermodynamic databases to inclusion engineering* / Jung In-Ho, Decretov S.A., Pelton A.D. // *Ibid.* – 2004. – 44, № 3. – P. 527–536.
10. *Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов* / В.А. Григорян, А.Я. Стомахин, А.Г. Пономаренко и др. – М.: Металлургия, 1989. – 288 с.
11. *CHEMICAL WORKBENCH version 3.5: Description of Reactor Models*. – Moscow: Kinetic Technologies, 2007. – 61 p.

Поступила в редакцию 27.10.2015