УДК 621.791.052:630.18 DOI: https://doi.org/10.37434/sem2024.04.06

МОДИФІКУВАННЯ ТА МІКРОЛЕГУВАННЯ МЕТАЛУ ШВІВ ВИСОКОМІЦНИХ НИЗЬКОЛЕГОВАНИХ СТАЛЕЙ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ЗВАРЮВАННЯ ПЛАВЛЕННЯМ (Огляд)

М.П. Ремінний[1], В.А. Костін[2], В.В. Жуков[2]

[1]Київський академічний університет. 03142, м. Київ, бульв. Академіка Вернадського, 36 . E-mail: info@kau.org.ua
[2]ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: valerykkos@gmail.com

У статті розглядаються різні аспекти модифікування металу швів високоміцних низьколегованих сталей дисперсними частинками різних сполук. Висвітлюється сутність і взаємозв'язок процесів в контексті поліпшення механічних властивостей металу швів. Були проаналізовані методи та технології модифікації структури високоміцних низьколегованих сталей та їх зварних з'єднань. Розглядається використання різноманітних технологій та методів введення модифікаторів у рідку зварювальну ванну, визначаючи їх ефективність та вплив на якість кінцевого продукту. Проаналізовано вплив різних типів модифікаторів на формування структури, особливості кінетики фазових перетворень, структурну і хімічну ліквацію та механічні властивості отриманих зварних з'єднань. Особлива увага приділяється аспектам наномодифікування металів швів, визначаючи його переваги та недоліки. Бібліогр. 37, рис. 7.

Ключові слова: високоміцні низьколеговані сталі, модифікування, мікролегування, мікроструктура, механічні властивості, автоматичне зварювання, метал шва, ліквація, наночастинки

Вступ. Зварювання в сучасній індустрії є неодмінною частиною виробничих процесів, що створює невід'ємний елемент будівництва та виробництва. Здатність створювати з'єднання, які забезпечують міцність та стійкість, робить зварювання критичним етапом виробничого циклу. Однак з технічним розвитком та розширенням вимог щодо якості, зростає необхідність вдосконалення технік та матеріалів, які використовуються у зварювальному процесі.

Зокрема, зварювання високоміцних низьколегованих (ВМНЛ) сталей, які містять незначний вміст легуючих елементів, постає перед викликом у забезпеченні не тільки міцності, але й в'язкості структури металу шва.

Управлінню формуванням первинної мікроструктури металу шва в літературі приділено велику увагу. Основними факторами, завдяки яким можна збільшити рівень міцності і в'язкості металу шва, є подрібнення зерен [1], легування та мікролегування твердого розчину [2], а також формування неметалевих включень певного розміру, складу і морфології (в тому числі шляхом введення в зварювальну ванну дисперсних важкоплавких частинок) [3]. Серед цих методів використання методу модифікування металу шва частинками другої фази стає невід'ємним елементом для досягнення оптимальних результатів.

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.

Під терміном модифікування слід розуміти сукупність будь-яких хімічних, фізичних чи комплексних процесів, що впливають на кінцеву структуру й властивості металу (сплаву). Це процес активного регулювання первинної кристалізації та/або зміни ступеня дисперсності фаз, що кристалізуються. Модифікування металів можна проводити введенням в розплав добавок-модифікаторів або активним впливом на розплав різних фізичних (механічних) методів.

Під терміном наномодифікування слід розуміти введення наночастинок або наноматеріалів розміром менше 100 нм у рідку зварювальну ванну з метою впливу на формування мікроструктури металу шва для підвищення його властивостей.

Дисперсне зміцнення, у якому використовуються частинки другої фази, як механізм перешкоджання зростанню зерна, так само як механізм подрібнення мікроструктурних складових, особливо важливий для зварювальних сталей. Подрібнення структури більшості сталей і сплавів сприятливо позначається на всьому комплексі їх механічних властивостей [4].

Існує велика кількість матеріалів і способів реалізації модифікування у сучасних технологічних процесах. Одним з них є введення у рідкий розплав тугоплавких, екзогенних включень (інокуляція). Зазвичай розглядають два основних механізми впливу екзогенних включень на кристалізацію розплаву [5]. Відповідно до першого, частинки

М.П. Ремінний — https://orcid.org/0009-0004-1786-2560, В.А. Костін — https://orcid.org/0000-0002-2677-4667,
В.В. Жуков — https://orcid.org/0000-0002-3358-8491

© М.П. Ремінний, В.А. Костін, В.В. Жуков, 2024

служать самостійними центрами кристалізації, здійснюючи пряме гетерогенне зародкоутворення, або утворюють такі у результаті взаємодії з розплавом. За другим механізмом частинки блокують зростання кристалітів або елементів структури, що виникають у процесі охолодження.

В результаті модифікування подрібнюються зерна або структурні складові. У ряді випадків можливе пряме сполучення обох процесів, яке призводить до трансформації фаз з голкоподібною або пластинчастою структурою на більш рівноважну глобулярну, що підвищує міцність, пластичність, в'язкість металу, запобігає виникненню концентрацій внутрішніх напружень і розвитку тріщин.

В останні роки для підвищення якості литого металу великий інтерес викликає застосування спеціально підготовлених нанопорошкових інокуляторів або модифікаторів — нанопорошків з розмірами частинок <100 нм з тугоплавких сполук (оксидів, нітридів, карбідів, боридів та ін.) [6, 7]. При введенні у розплав вони розподіляються по об'єму рідкого металу і слугують ефективними центрами кристалізації.

Широкі перспективи використання дисперсних порошків для модифікуючого впливу на розплав в металургії дозволяють по-новому поглянути на можливості управління процесом кристалізації зварювальної ванни при дугових процесах зварювання плавленням [8, 9].

Модифікування широко використовується у виробництві матеріалів для будівництва, транспорту, машинобудування та інших галузей промисловості, внаслідок підвищення міцності, пластичності та ударної в'язкості металевих виробів, що працюють в умовах високих навантажень та екстремальних умовах експлуатації [4].

Однак, разом з безсумнівними перевагами використання методу модифікування, використання модифікування для зварних з'єднань може стикатися з деякими викликами та потенційними негативними наслідками. Перш за все це можливість утворення макро- та мікродефектів, утворення порожнин, пор, тріщин та інших дефектів, утворення ділянок хімічної неоднорідності та ліквації у зварному шві. По-друге, частинки можуть повністю розчинятися в рідкій ванні без модифікуючого впливу, що вимагає використання додаткових специфічних вимог до контролю температур та технічних параметрів зварювання. По-третє, неоднорідний розподіл частинок в металі шва буде приводити до неоднорідності у мікроструктурі, та як наслідок зниженню механічних властивостей в окремих ділянках шва.

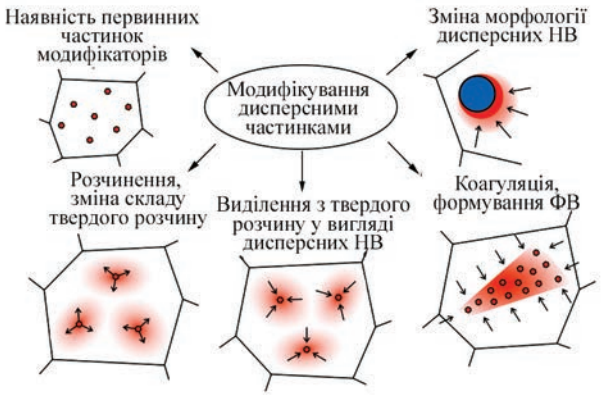

Рис. 1. Вплив модифікування на характер перетворень дисперсних частинок [31]

Метою даної роботи є аналіз літературних даних щодо модифікування і мікролегування металу зварних швів, впливу модифікуючих частинок різних сполук на структуру та механічні властивості, а також перспективи використання наночастинок для зварювання високоміцних низьколегованих сталей.

Модифікування та мікролегування металу швів. Введення порошкоподібного матеріалу в зварювальну ванну (рис. 1) може призводити до різних наслідків, а саме: в металі шва залишаються первинні частинки модифікатори (модифікування); частинки повністю розчинятися, змінюючи склад твердого розчину (мікролегування) [10]; нові частинки виділяються у вигляді дисперсних неметалевих включень (дисперсне твердіння); частинки коагулюють та/або злипаються між собою утворюючи складні фазові виділення (коагулювання); частинки змінюють морфологію і склад вже існуючих у металі неметалевих включень.

Зміна хімічного складу металу шва та частинок також буде впливати на кінетику перетворення у твердому стані, температури перетворення, мікроструктуру, що формується. Вплив модифікаторів при кристалізації рідкого металу може впливати на первинну дендритну структуру металу шва, ширину та будову дендритної структури шва [11]. На мікроструктуру буде впливати склад, розподіл та розмір модифікуючих та вторинних частинок [12].

Внаслідок того, що у процесі модифікування дисперсними частинкам вони взаємодіють з рідким металом, то ймовірно їх повне або часткове розчинення, що призводить до мікролегування металу в окремих ділянках зварного шва. Тому при модифікуванні дрібними частинками неможливо розглядати цій процес без відносно до мікролегування.

Широко відомо, що мікровміст хімічних елементів або їх сполук в металі або зварному з'єднанні може істотно впливати на характер кристалізації металу, форму і склад неметалевих включень, будову границь зерен і приграничних зон, зварюваність, прогартованість, термо- і зносостійкість та ін. — тобто на цілий комплекс технологічних і службових властивостей [13].

Один з ефективних методів керування складом рідкого металу під час електродугового зварювання є його модифікація та мікролегування за допомогою зварювальних матеріалів, що є економічно та технологічно вигідним. Літературні джерела досить широко висвітлюють проблему мікролегування сталей та їх зварних з'єднаннь [14].

Хоча вміст окремих елементів при мікролегуванні не перевищує 0,1 ваг.% вони чинять значний вплив на процеси, що протікають у твердій фазі (на структурно-фазові перетворення, на фазовий склад, розмір первинного аустенітного зерна, будову і чистоту границь і приграничних зон та інше) [15].

Так, мікролегування хромом збільшує твердість, міцність, в'язкість, зносостійкість, збільшує корозійну стійкість, також пластичність, але знижує теплопровідність. Ванадій підвищує твердість, міцність, в'язкість, стійкість проти динамічних напружень та зношування, зменшує відпускну крихкість, подрібнює структуру та підвищує стійкість проти перегріву при загартуванні. Молібден підвищує твердість, міцність, прожарюваність, оброблюваність різанням, жароміцність, сприяє утворенню дрібнозернистої структури, покращує зварюваність та механічні властивості зварних з'єднань. Мікродобавка титану підвищує твердість, міцність, зносостійкість, але знижує прожарювання. Титан застосовуються у вигляді його з'єднань з вуглецем, азотом та бором. Найчастіше в якості модифікатора використовують карбонітриди титану Ti(C, N), що призводить до подрібнювання зерна. Використання в металі низьколегованої сталі карбіду вольфрама WC призводить до формування більш однорідної мікроструктури, підвищуючи пластичні характеристики [16]. Мікродобавки бору використовують для поліпшення комплексу механічних властивостей сталей, які зазнають загартування з відпуском. При цьому вплив бору пов'язують із підвищенням прогартовуваності та подрібненням аустенітного зерна. У деяких випадках використовують не вільний бор, який важко ввести у рідкий метал, а його сполуки TiB_2, LaB_6, CaB_6 та інші.

Останнім часом також стали застосовувати для модифікування наноматеріали, такі як наночастинки вуглецю [17, 18], графену [19] або дрібні оксиди важкоплавких металів [20].

Модифікування металу зварних з'єднаннь дозволяє ефективно використовувати режими після зварювальної термічної обробки для досягнення бажаних структурних складових та механічних властивостей.

В загальному випадку можна відзначити, що застосування мікролегування та модифікування приводить до подрібнювання зерна й одержанню більш рівномірної структури, що позитивно позначається на в'язких та пластичних характеристиках зварних з'єднань, впливає на технологічні та інші властивості металу [20, 21].

Технології введення модифікаторів. Традиційно у металургійному виробництві використовуються різні технології модифікування, а саме: хімічні, електрохімічні та фізичні (мікрохолодильники) та комбіновані, шляхом введення у розчин добавок-модифікаторів або впливом на розчин різних фізичних (механічних) методів.

Серед технологій модифікування широко застосовують хімічні методи, що використовують хімічний стан модифікуючих добавок для модифікації структури металу. Це досягається за допомогою введення у рідку ванну порошків різних хімічних з'єднань у вигляді порошкових дротів, стрічок, аерозолів або попередньому нанесенню (клеєнню) порошків на поверхню. Цей підхід дозволяє подрібнювати структуру металу та формувати нові зміцнюючи фази, що в свою чергу сприяє підвищенню його експлуатаційних характеристик [22, 23].

До фізичних методів впливу, що мають модифікувальний ефект, належать такі як ультразвукове оброблення, високо частотне проковування, температурно-часове оброблення, накладення на розплав електромагнітного поля та інші. Великий інтерес викликають процеси, пов'язані із застосуванням тиску на метал виливків, що кристалізується. Зокрема, в технологічних схемах лиття з кристалізацією сплавів під тиском (ЛКТ) тиск, що прикладається на розплав у процесі затвердіння, значно впливає на характер кристалізації.

На сьогодні у літературі небагато посилань про використання комбінованих технологій введення модифікаторів, що впливають на структурні складові металу і тим самим підвищують його службові властивості [24].

Серед сучасних методів введення модифікаторів у розплав чавуну та сталі слід виділити: метод пострілу кульками; метод блоків, що утоплюються; обробку кусковими феросплавами; обробку порошкоподібним дротом та продування порошкоподібними феросплавами.

Використання комбінованих ультразвукових методів модифікування поверхні зварного з'єднання з використанням нанорозмірних модифікуючих добавок може покращити ефективність модифікування. Зменшення розмірів модифікуючих частинок призводить до зменшення середніх розмірів зерен металу шва та коефіцієнта інтенсивності напружень [24]. Використання нанодисперсних частинок, що мають підвищену питому поверхневу енергію, збільшує імовірність хімічної взаємодії між частинками та металом, що призводить до утворення міцних зв'язків та більш ефективного подрібнення структури наплавленого металу (рис. 2).

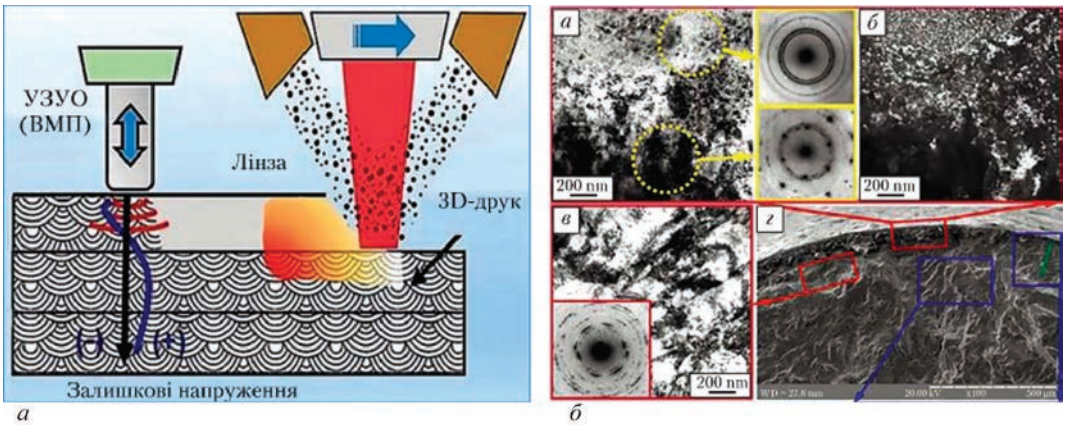

Рис. 2. Схема комбінованого застосування ультразвукових методів модифікування поверхні: *а* — ультразвукова ударна обробка (ВМП); *б* — мікроструктура поверхні та рентгенограми дослідних ділянок [24]

Способи модифікування металу зварних з'єднань також, як для металургійного виробництва, можна розділити на три основні групи: хімічні (введення модифікуючих добавок), фізичні (застосування зовнішніх фізичних впливів) та комбіновані [14]. А всі модифікатори можна розподілити на три класи в залежності від того, як вони впливають на кристалізацію металу шва [22].

Модифікатори 1-го роду підвищують змочуваність однієї складової сплаву іншою, тобто знижують енергію поверхневого тяжіння на міжфазній границі, й тим самим полегшують зародження нової твердої фази, що контактує з рідкою (рис. 3). Модифікатори 2-го роду безпосередньо є 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 рідку ванну модифікаторів. Модифікатори 3-го роду (інокулятори) змінюють структуру металу шва за рахунок зменшення температури перегріву рідкого металу, який кристалізується [14]. Більша швидкість охолодження підвищує швидкість кристалізації й сприяє зменшенню розвитку ліквацийних процесів, що сприятливо позначається на мікроструктурі металу швів.

Крім цього модифікатори можливо розділити на два типи: такі, що не змінюють поверхневі властивості фази, яка кристалізується, і такі, що змінюють поверхневий натяг на границі розплав-частинки [14]. Домішки другого типу 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 [14].

Комплексні модифікатори являють собою систему, яка складається із двох і більше модифікаторів з одного або різних типів елементів із наведених

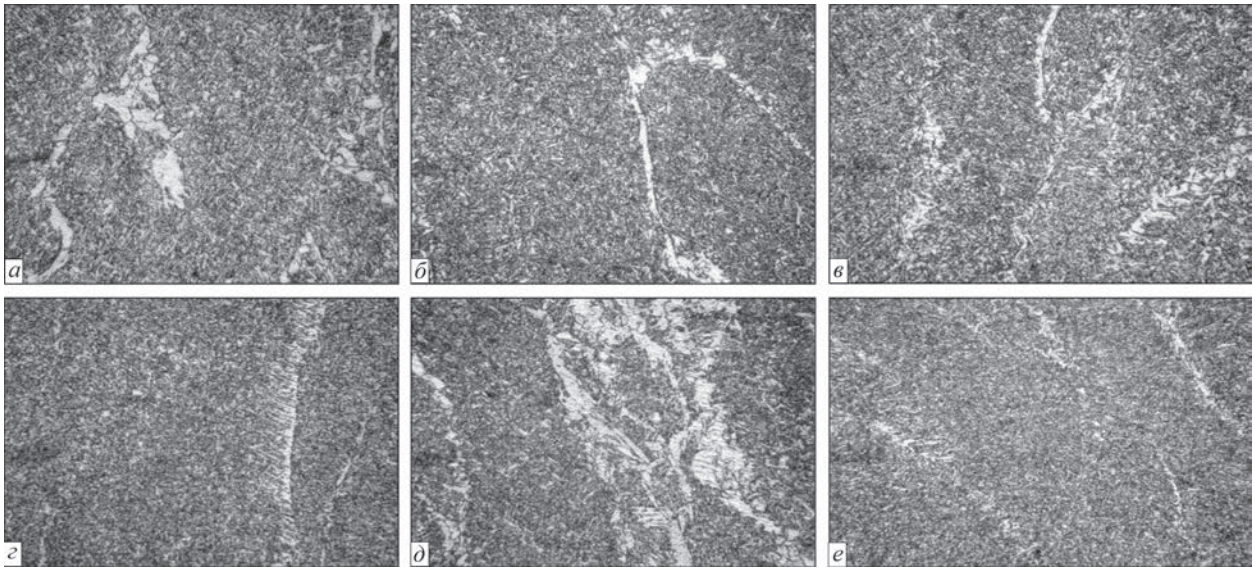

Рис. 3. Мікроструктура (×500) металу зварних швів ВМНЛ сталі 14ХГНДЦ з додавання модифікаторів: *а* — без додавання; *б* — MgO; *в* — ZrO_2; *г* — TiO_2; *д* — Al_2O_3; *е* — SiC

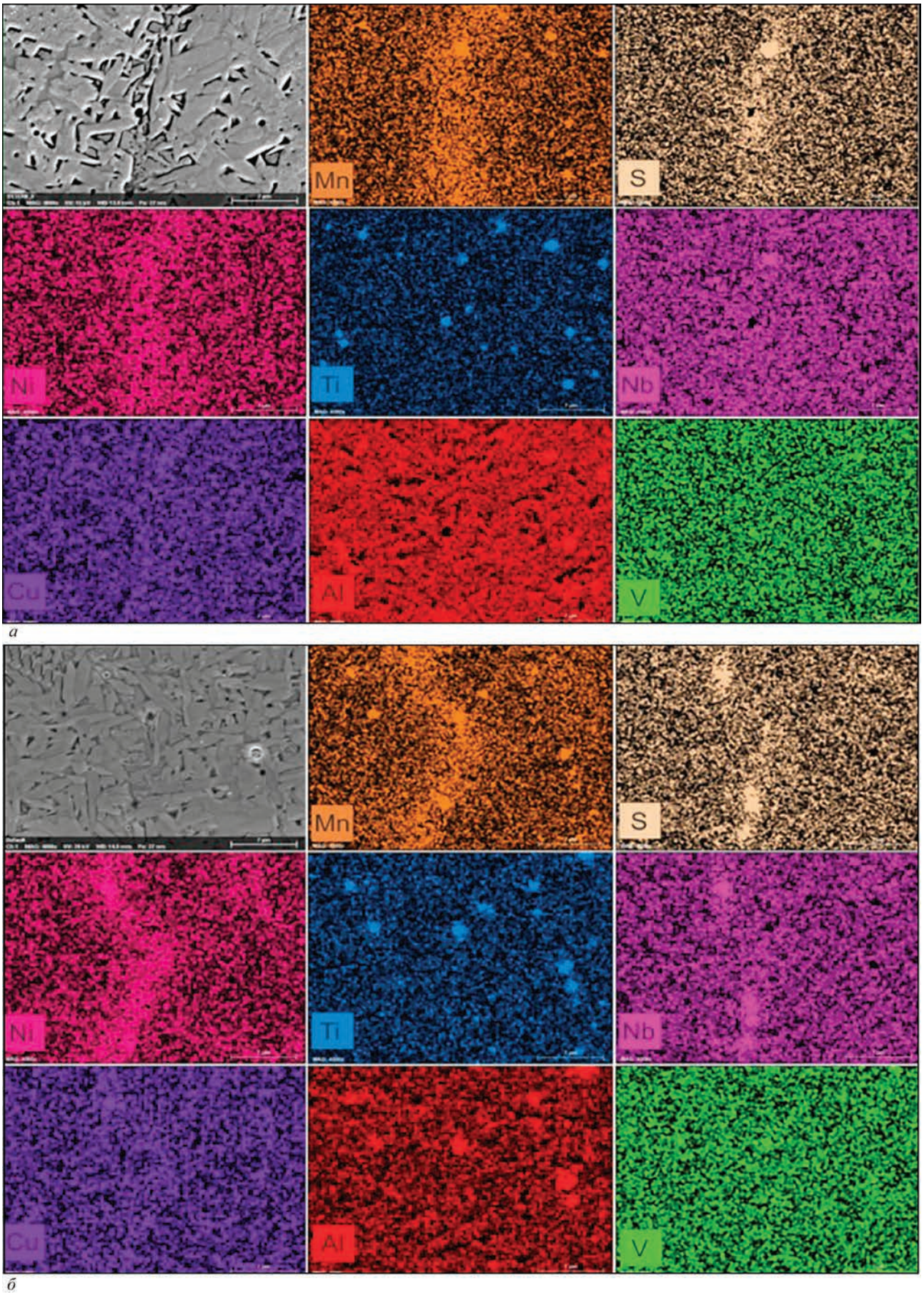

Рис. 4. Вплив модифікуючих добавок (Nb, V, Ti, Ni) на ліквацію легуючих елементів у металі швів HSLA сталей: *а* — сталь A572 G50; *б* — сталь A656 G80 [25]

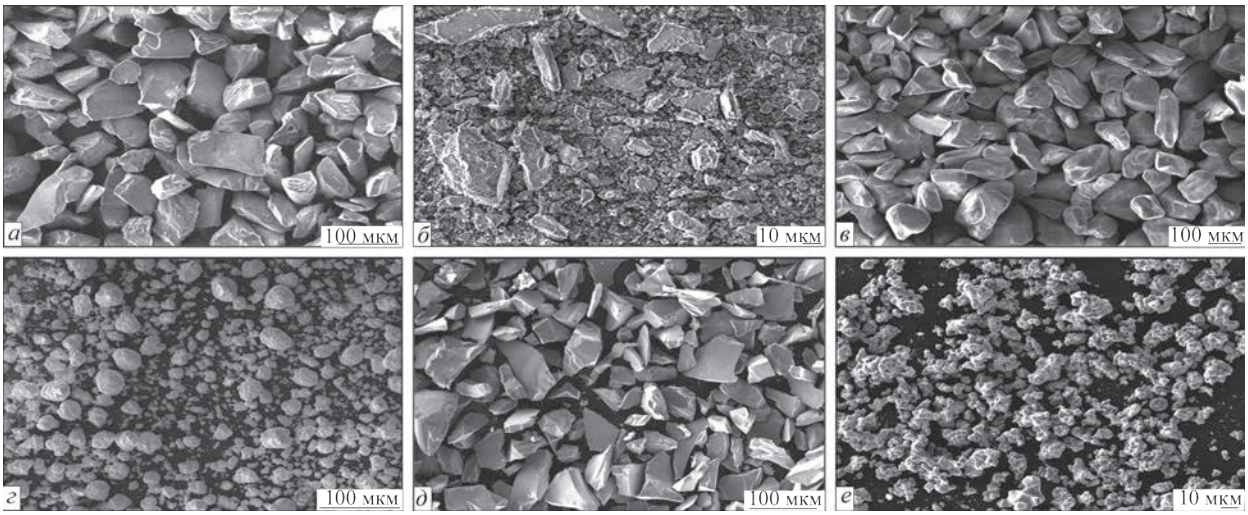

Рис. 5. Зовнішній вигляд порошків модифікаторів: *а* — Al_2O_3; *б* — MgO; *в* — TiO_2; *г* — ZrO_2; *д* — SiC; *е* — TiC

вище. Таке комплексне застосування модифікаторів може значно знизити ліквацийні процеси у металі швів та зоні термічного впливу, що буде приводити до більш рівномірного розподілу легуючих елементів, зниженню концентраційних градієнтів та вирівнювання властивостей рис. 4 [25]. Зазвичай дія таких модифікаторів, в залежності від їх типу, проявляється більш інтенсивно та комплексно, одночасно впливаючи на механічні, технологічні і експлуатаційні властивості металу шва [26].

До фізичних способів модифікування відносять такі, що базуються на впливі фізичних процесів на процеси кристалізації та формування структури металу швів. Це, зокрема, застосування вібрацій в процесі зварювання; імпульсне введення енергії від джерела нагріву; імпульсна подача електродного або присадкового дроту; застосування джерел з модуляцією зварювального струму, а також у ряді випадків введення додаткових теплових джерел, що впливають на зону термічного впливу близько до лінії сплавлення зварного шва; зовнішній електромагнітний вплив і т.п. [14, 27]. В роботі [28] автори застосували комбінований метод обробки зварних з'єднань сталі 40Х. Нітридний шар був нанесений за допомогою плазмового азотування, а потім оброблений за допомогою скануючого електронного променя. Встановлено, що твердість (850 *HV*) зросла більш ніж у три рази порівняно з вихідним матеріалом. Застосування цього комбінованого методу (PN + EBT) підвищує зносостійкість сталі проти абразивного зношування більш ніж в два рази порівняно з плазмовим азотуванням.

Вплив модифікаторів на структуру та властивості металу швів ВМНЛ сталей. У якості модифікаторів при зварюванні ВМНЛ сталей часто використовують порошкові дроти з різним ступенем наповнення частинками оксидів, карбідів та нітридів переважно важкоплавких металів. Часто для цих цілей використовують сполуки: TiC, SiC, NbC, TiO_2, Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, MgO, TiN, TiB. Зовнішній вигляд порошків модифікаторів приведено на рис. 5.

У роботі [29] було встановлено, що карбідні модифікатори (TiC, SiC, NbC) впливають на кінетику перетворення і формування вторинної кристалічної структури за рахунок їх розчинення і зміни хімічного складу металу, а оксидні модифікатори (TiO_2, Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, MgO) та модифікатори на основі сполук титану розчиняються і виділяються на поверхні неметалевих включень, а також у вигляді окремих неметалевих включень і фазових виділень, які впливають на структуроутворення і механічні властивості модифікованого металу зварного шва.

Було показано [29], що при модифікуванні частинками на основі сполук титану, формуються нові неметалеві включення, що утворюються всередині зерен металу шва з високою щільністю дислокацій ($10^{-10}...10^{-11}$ $см^{-2}$) навколо включень, що негативно позначається на показниках пластичності металу зварного з'єднання.

Модифікатори на основі оксидів надають комплексний вплив на процеси структуроутворення і можуть бути рекомендовані для промислового використання. На основі отриманих результатів авторами було сформовано ряд за ступенем впливу модифікаторів на міцність та пластичність металу швів: ZrO_2–MgO–TiO_2–Al_2O_3. Встановлено, що для підвищення пластичності і ударної в'язкості слід рекомендувати модифікування порошками ZrO_2, а для підвищення міцності — Al_2O_3.

У роботі [30] було встановлено, що модифікування частинками ZrO_2 та MgO призводить до деякого підвищення температур початку перетворення для швидкостей охолодження нижче 17 °С/с. Модифікування частинками TiC, SiC, NbC, TiO_2, Al_2O_3 та TiN призводить до зниження критичних температур перетворення. Модифікування карбідними модифікаторами та TiN призводить до ви-

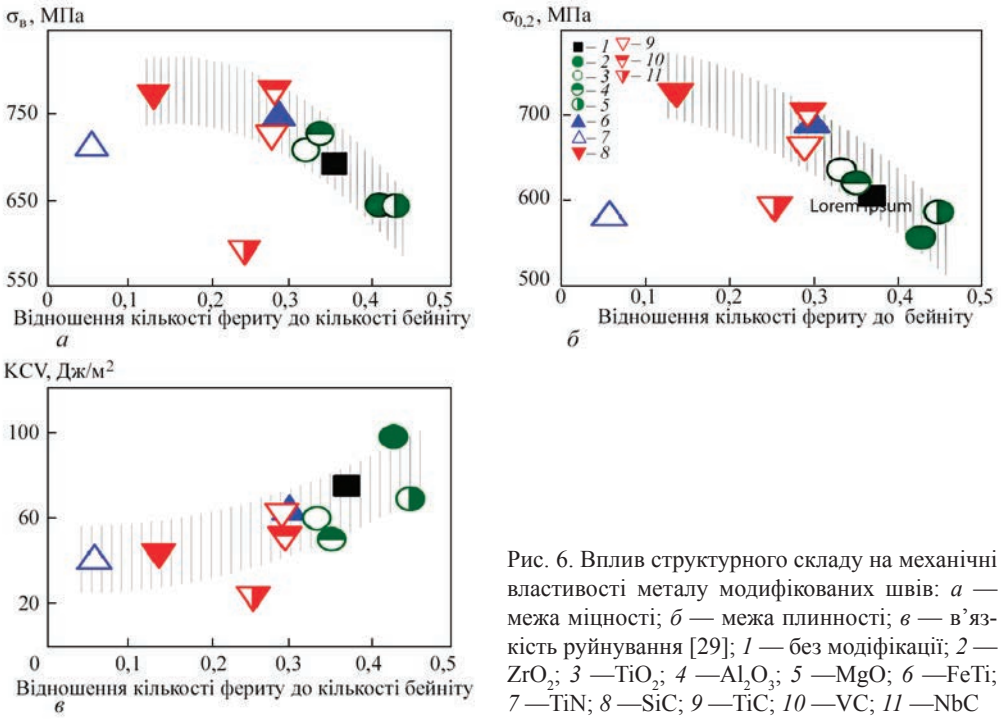

Рис. 6. Вплив структурного складу на механічні властивості металу модифікованих швів: *а* — межа міцності; *б* — межа плинності; *в* — в'язкість руйнування [29]; *1* — без модіфікації; *2* — ZrO_2; *3* —TiO_2; *4* —Al_2O_3; *5* —MgO; *6* —FeTi; *7* —TiN; *8* —SiC; *9* —TiC; *10* —VC; *11* —NbC

никнення вираженої мартенситної фази при дилатометричних та металографічних дослідженнях. Найбільший вміст мартенситу та найбільші значення мікротвердості металу отримані для зразків, що були модифіковані частинками TiN.

Залежність температури перетворення від швидкості охолодження показує зниження температури перетворення для всіх досліджених зразків. Слід зазначити, що модифікування частинками ZrO_2 та MgO призводить до підвищення температури перетворення на 50...75 °С, і в цілому значення температур перетворення для оксидних модифікаторів MgO, ZrO_2, TiO_2, Al_2O_3 знаходяться вище, ніж для карбідних частинок SiC, VC, NbC. Найнижчі значення температури перетворення спостерігаються для зразка, модифікованого нітридом титану TiN [30].

Вплив типу модифікуючих частинок на механічні властивості металу швів ВМНЛ сталей (рис. 6), показує зниження характеристик міцності і підвищення характеристик пластичності при підвищенні співвідношення кількості феритної фази до кількості бейнітної.

Разом з тим при модифікуванні металу швів частинками TiN та NbC було встановлено протилежну залежність, що було пояснено присутністю мартенситної фази в структурі металу швів цих зразків, внаслідок розчинення карбідоутворюючих елементів модифікаторів.

Наномодифікування. Переваги та недоліки. Подальшим розвитком технології модифікування структури металу стало застосування більш дрібних частинок або порошків важко плавких металів. Використання таких частинок розміром менше 100 нм з одного боку дає змогу керувати структурою металу вже на мікро- і навіть атомарному рівні, а з іншого потребує розробки спеціальних технологій та обладнання для їх реалізації. Використання таких наночастинок дає змогу більш ретельно впливати на ріст первинних зерен в процесі кристалізації рідкого металу; керувати процесами, що відбуваються на границях зерен; формувати складну субзерену мікроструктуру; впливати на розподіл дислокацій, домішок та рівень хімічної неоднорідності, тобто у тому чи іншому виді покращувати структуру металу та підвищувати його механічні властивості.

Разом з тим, перед дослідниками виникають достатні складнощі як технологічного, так і дослідницького плану. З технологічної точки зору треба розробити обладнання для введення нанопорошків у зварювальну ванну та зберігання їх від розчинення на стадії кристалізації металу шва. Треба зберегти їх від розчинення, що є більш складним завданням порівняно з традиційними частинками більшого розміру, що використовуються для модифікування. Крім того треба забезпечити рівномірний розподіл наночастинок не зважаючи на їх прагнення до об'єднання — формування кластерів, скупчень.

Тому більшість робіт, що присвячена модифікуванню зварних з'єднань наночастинками, стосується зварювання у твердій фазі, тобто зварюванню де не відбувається розплавлення. Ті ж роботи, у яких застосовані методи зварювання плавленням (TIG, MIG/MAG) розчинність наночастинок майже не контролюється.

Так у роботі [29] була зроблена спроба оцінити зміну розміру наночастинок в процесі зварювання ВМНЛ сталі. Аналіз розподілу частинок та розмі-

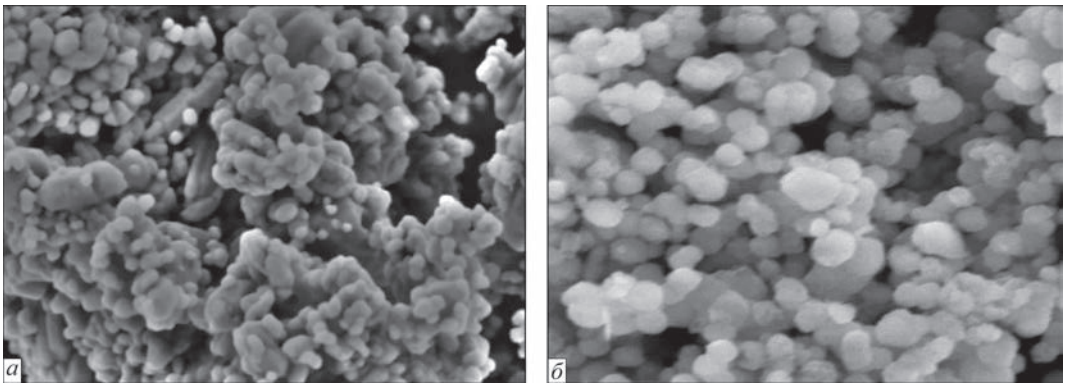

Рис. 7. Загальний вигляд нанопорошків: *а* — Al_2O_3; *б* — TiO_2 (×100000)

ру включень у металі швів без модифікаторів та з їх використанням свідчить про зменшення частки дрібних включень, та збільшення частки включень розміром крупніше за 0,36 мкм.

Важливим технологічним аспектом наномодифікування є проблема введення наночастинок у зварювальну ванну. Висока питома поверхнева енергія наночастинок, що пов'язана з великою загальною площею поверхні, призводить до нерівномірного розподілу наночастинок (рис. 7) [31, 32]. Найчастіше вони об'єднуються утворюючи конгломерати чи скупчення наночастинок або осідають на дні зварювальної ванни. Також у зварювальних процесах температура в зоні дії джерела тепла перевищує температуру плавлення багатьох тугоплавких нанодисперсних сполук, що викликає їх дисоціацію і подальше розчинення продуктів в розплаві зварювальної ванни [33].

Так у роботі [15] досліджено вплив титановмісних наночастинок на кристалізацію голчастого фериту та механічні властивості металів для багато прохідного дугового зварювання. У роботі диспергування частинок проводили за допомогою ультразвукової обробки. Однак, щоб отримати рівномірний розподіл наночастинок в рідкому склі для подальшого покриття електродів, необхідна обробка протягом 6 годин, що непрактично при серійному виробництві. Автори також встановили, що процентний вміст голчастого фериту в металі швів зростає зі збільшенням кількості наночастинок оксиду титану TiO_2 в покритті електрода.

У роботі [34] було досліджено вплив наночастинок TiO_2, SiO_2, Al_2O_3 і Mn_2O_3 на особливості руйнування ударних зразків Шарпі з V-подібним надрізом, отриманих із зварювання під флюсом. Встановлено підвищення міцності та ударної в'язкості зварних швів внаслідок збільшення поверхневої щільності голчастого фериту при зменшенні товщини рейок внаслідок модифікування наночастинками TiO_2, SiO_2, Al_2O_3 або Mn_2O_3.

У роботі [35] було використано наночастинки SiC і TiO_2 при зварюванні тертям з перемішуванням алюмінієвих сплавів AA7075 і AA2024. Встановлено, що наночастинки розсіюються в зоні зварювання, створюючи витончену мікроструктуру та запобігаючи утворенню шкідливих дефектів. Цей розподіл покращує несучу здатність, ефективно збільшуючи міцність з'єднання на розрив. Наночастинки сприяють більш рівномірному розподілу напружень та гальмують виникнення та поширення тріщин.

У роботі [36] було досліджено вплив наночастинок SiO_2, графенових нанопластин (Gnps) та біовугілля, що було додано до зварювальної ванни при FSW зварюванні сталі AISI-SAE 1010 та міді CDA 101. Встановлено, що додавання значної кількості наночастинок створювали небажані значення коефіцієнта міцності. Разом з тим, мікроструктура зварного шва з використанням наночастинок була досить сприятлива. Зерна у зоні термічного (HAZ) та термомеханічного (TMAZ) впливу були значно подрібнені за рахунок використання наночастинок. Результат показав, що отримані природним шляхом наночастинки біовугілля мають потенціал для заміни дорогих нанонаповнювачів при зварюванні металів.

Утворення тріщин у процесі затвердіння зварювальної ванни було серйозною проблемою зварювання плавленням високоміцних і високолегованих сплавів протягом багатьох років. Нещодавно було встановлено, що використання наночастинок TiC у якості присадок є ефективним способом усунення тріщин при затвердінні під час TIG зварювання листів алюмінієвого сплаву AA7075. Результати експерименту показали, що присадний метал з наночастинками TiC ефективно усуває тріщини при кристалізації. Оцінки мікроструктури показують рівновісну морфологію зерен в зонах плавлення [37].

Таким чином використання наномодифікування при зварюванні має декілька переваг. По-перше це поліпшення структури: наномодифікатори дозволяють отримати більш дисперсну структуру у металів швів, а при відповідних умовах досягти більш однорідної структури, зменшити його дефектність, змен-

шити рівень залишкового водню, підвищити стійкість до крихкого руйнування, зменшити пористість. По-друге це підвищення механічних характеристик: наночастинки в процесі первинної кристалізації будуть гальмувати ріст кристалітів, переважно зосереджуючись на їх границях, а це призведе до подрібнення вторинної мікроструктури, що буде сприяти підвищенню твердості, міцності та, саме важливе, ударної в'язкості при негативних температурах випробувань. По-третє — підвищення стійкості металу швів до впливу навколишнього середовища: наночастинки можуть покращити стійкість металу швів до окислення, корозії та інших агресивних факторів, які діють в екстремальних умовах.

Висновки

1. Проведений аналіз літературних джерел показав, що модифікування та мікролегування металу зварних швів шляхом введення порошкового дроту з дисперсними частинками оксидних сполук є перспективним технологічним прийомом керування структурою та підвищення механічних властивостей металу зварних швів ВМНЛ сталей, який може бути застосований в умовах промислового виробництва.

2. У сучасних технологіях модифікування використання тугоплавких хімічних сполук різних елементів призначене для активного регулювання процесів первинної кристалізації, зміни ступеню дисперсності фаз, що кристалізуються та формування дрібної вторинної структури.

3. Наномодифікування металу зварних швів ВМНЛ сталей та інших сплавів може бути успішно використано для різних способів зварювання (TIG, MIG/MAG, FSW), що дозволяє значно вплинути на структуру металу швів, подрібнити розмір як первинної так і вторинної структури, зменшити розмір зерен, зменшити ліквацію та підвищити їх функціональні характеристики міцності, пластичності, в'язкості та зносостійкості.

Список літератури/References

1. Morrison, W. (2000) Past and future development of HSLA steels. In: *Proc. of HSLA Steels, 30 October – 2 November 2000, Xi'an, China, Beijing*, 11–19.
2. Golovko, V.V., Kostin, V.A., Zhukov,V.V., Pribitko, I.A. (2010) Influence of manganese and titanium alloying on peculiarities of austenite decomposition in low-alloyed weld metal. *Vestnik Chernig. GTU,* **45**, 125–133 [in Russian].
3. Suzuki, T., Inoue, J., Koseki, T. (2008) Effect of oxides and their volume fraction on intragranular ferrite formation in steel. Trends in Welding Research. In: *Proc. of 8th Inter. Conf., June 1–6, 2008, Callaway Gardens Resort, Pine Mountain, Georgia, USA*, 292–296.
4. Goldshtejn, Ya.E., Mizin, V.G. (1986) *Modification and microalloying of cast iron and steel*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
5. Kalinin, N.A., Shumilov, A.A., Bilonik, I.M. (2012) Analysis of possibility of ultradispersed particle application for modification of metal in electroslag surfacing with flux-cored electrode. *Metalurgiya: Zbirnyk Naukovykh Prats,* 26(**1**), 35–42 [in Russian].
6. Trotsan, A.I., Kaverinskiy, V.V., Brodetskyi, I.L., Karlikova, Ya.P. (2011) Modification of melt by dispersed particles alloying for their size distribution. *Visnyk PDTU, Seriya Tekhnichni Nauky,* **22**, 144–150 [in Russian].
7. Shash, A.M., El-Fawkhry, K., Rahman, Sh.A.A.E. et al. (2017) Improvement of mechanical properties and structure modifications of low carbon steel by inoculations with nano-size silicon nitride. *J. of NanoResearch*, **47**, 24–32. DOI: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.47.24
8. Grigorenko, G.M., Kostin, V.A., Golovko, V.V. et al. (2015) Influence of nanopowder inoculators on the structure and properties of cast metal of high-strength low-alloyed steels. *Sovrem. Elektrometall.*, **2**, 32–41. http://nbuv.gov.ua/UJRN/sovele_2015_2_7
9. Grigorenko, G.M., Kostin, V.A., Golovko, V.W., Zukov, V.W. (2016) Effect of nanoparticles on the structure and properties of welds made of high strength low-alloy steels. *Biuletyn Instytutu Spawalnictwa*, **6**, 65–69. DOI: http://dx.doi.org/10.17729/ebis.2016.6/9
10. Nejmark, V.E. (1977) *Modified steel ingot.* Moscow, Metallurgiya [in Russian].
11. Holovko, V.V., Yermolenko, D.Yu., Stepanyuk, S.M. et al. (2020) Influence of introduction of refractory particles into welding pool on structure and properties of weld metal. *The Paton Welding J.*, **8**, 8–14. DOI: https://doi.org/10.37434/tpwj2020.08.01
12. Bhadeshia, H.K.D.H. (2001) *Bainite in steels — transformation, microstructure and properties*. 2nd Ed. London, Institute of Materials Communication Ltd.
13. Manyak, N.A., Manyak, L.K. (2002) Influence of boron on structure and toughness of low-alloyed steel. *Metall i Litiyo Ukrainy,* **5–6**, 23–25 [in Ukrainian].
14. Babinets, A.A., Ryabtsev, I.O. (2021) Classification of methods of modification and microalloying of deposited metal (Review). *The Paton Welding J.*, **9**, 2–8. DOI: https://doi.org/10.37434/tpwj2021.09.01
15. Lobanov, L.M., Syzonenko, O.M., Holovko, V.V. et al. (2021) Pulsed-discharge treatment of the Al–Ti–C system modifier. *The Paton Welding J.*, **5**, 24–29. DOI: https://doi.org/10.37434/tpwj2021.05.04
16. Aleshin, N.P., Grigor'ev, M.V., Kobernik, N.V. et al. (2018) Modification of weld metal with tungsten carbide and titanium nitride nanoparticles in twin submerged arc welding. *High Energy Chemistry*, 52(**5**), 440–445. DOI: https://doi.org/10.1134/S0018143918050028
17. Tsekhmistrenko, S.I., Bityutskyi, V.S., Tsekhmistrenko, O.S. et al. (2022) Application of nanoparticles. In: *Ecological biotechnologies of "green" synthesis of nanoparticles of metals, metal oxides, metalloids and their application.* Bila Tserkva, BNAU, 167–249 [in Ukrainian].
18. Novikov, S. (2018) *Influence of TiC nanopowder on operational characteristics of deposited layer.* In: Syn. of Thesis for Master Degree. Kyiv [in Ukrainian].
19. Shim, J.-H., Cho, Y.W., Chung, S.H. et al. (1999) Nucleation of intragranular ferrite at Ti_2O_3 particle in low carbon steel. *Acta Materialia*, **47**, 2751–2760.
20. Cuixin Chen, Haitao Xue, Huifen Peng et al. (2014) Inclusions and microstructure of steel weld deposits with nanosize titanium oxide addition. *J. of Nanomaterials*, **2014**, 1–7. DOI: https://doi.org/10.1155/2014/138750
21. Seliverstov, V., Dotsenko, Yu., Dotsenko, N. (2016) Prospects of application of complex technological solutions for

improvement of mechanical properties of Al-Si casting alloys. In: *Proc. of Conf. Titan-2016 on Production and Use in Aircraft Manufacturing,* 23–25.
22. Dotsenko, Yu.V., Selivyorstov, V.Yu., Dotsenko, N.V. et al. (2015) Study of influence of modern complex technology on properties of castings of Al–Si system alloys. *Young Scientist*, 1(**16**), 13–16.
23. Aikin, M., Shalomeev, V., Lukyanenko, O. (2021) Study of influence of cooling high speeds on structure and properties of Mg–Zr–Nd alloy system. *Innovative Materials and Technologies in Metallurgy and Mechanical Eng*., **1**, 25–33. DOI: https://doi.org/10.15588/1607-6885-2021-1-4
24. Mordyuk, B.M. (2022) Ultrasonic methods of surface modification and diagnostics of advanced metallic materials. *Visnyk NANU*, **4**, 42–53 [in Ukrainian]. DOI: http://dx.doi.org/10.15407/visn2022.04.042
25. Mohammad Saadati, Amir Keyvan Edalat Nobarzad, Mohammad Jahazi (2019) On the hot cracking of HSLA steel welds: Role of epitaxial growth and HAZ grain size. *J. of Manufacturing Proc*., **41**, 242–251. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2019.03.032
26. Xu, H. et al. (2024) New method for the production of medium-Mn steel with micro-segregation bands induced by sub-rapid solidification. *The Minerals, Metals & Materials Series*, *Cham*. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-031-50304-7_22
27. Sidun, K.Yu. (2024) *Technological ensuring surface integrity and improvement of corrosion resistance of die steel by combined laser-ultrasonic surface treatment*: Syn. of Thesis for Master Degree. Kyiv [in Ukrainian].
28. Razmyshlyaev, A.D., Ageeva, M.V. (2018) On mechanism of weld metal structure refinement in arc welding under action of magnetic fields (Review). *The Paton Welding J*., **3**, 25–28. DOI: https://doi.org/10.15407/tpwj2018.03.05
29. Zhukov, V.V. (2021) *Peculiarities of structure and mechanical properties of 14KhGNDTs steel welds modified by dispersed particles of carbides, oxides and titanium-based compounds*: Syn. of Thesis for Cand. of Tekh. Sci. Degree, Kyiv, PWI [in Ukrainian].
30. Kostin, V.A., Zhukov, V.V., Berdnikova, O.M. et al. (2021) Effect of modification of weld metal of high-strength low-alloy steels on their structure and properties. *The Paton Welding J*., **5**, 57–64. DOI: https://doi.org/10.37434/tpwj2021.05.10
31. 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].
32. Aftandilyants, E. (2021) Effect of alloying and modification on properties of heat-resistant steel castings. In: *Proc. of Sci-Pract. Online Conf. on Current Problems and Prospects of Development of Mechanical Engineering in Ukraine. National Un-ty of Bioresources and Nature Management, 23 September, 2021. Kyiv* [in Ukrainian].
33. Kuznetsov, V.D., Smyrnov, I.V., Stepanov, D.V., Shapovalov, K.P. (2013) Effect of modification by oxide nanoparticles on structure formation of welds of low-alloyed steels. *Mizhvuzivskyi Zb. Naukovi Notatky,* Lutsk, 61–69 [in Ukrainian]
34. A Jiménez-Jiménez et al. (2021) CVN impact energy and fracture characteristics correlations with different oxide nanoparticles improving submerged arc welds. *Materials Research Express*, 8(**1**), 2053–1591. DOI: https://doi.org/10.1088/2053-1591/abdaf2
35. Mouria, P.K., Singari, R.M., Wattal, R. (2023) Microstructural and mechanical response of SiC and TiO_2 particles reinforced friction stir welded AA7075 and AA2024. *Inter. J. Interact. Des. Manuf*., **3**, 1331–1343. DOI: https://doi.org/10.1007/s12008-023-01667-0
36. Giridharan, K., Sevvel, P., Ramadoss, R., Stalin, B. (2022) Stalin friction stir processing of nanofiller assisted AISI 1010 steel-CDA 101 copper dissimilar welds: A strength factor approach. *Metall. Res. Technol*., 119(5), 505. DOI: https://doi.org/10.1051/metal/2022065
37. Abdollahi, A., Nganbe, M., Kabir, A.S. (2023) Fusion weldability of Al7075 sheets with TiC nanoparticle-enhanced filler metal with different welding parameters. In: *Proc. of 62nd Conf. on Metallurgists, COM 2023*. Springer, Cham. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-031-38141-6_55

MODIFICATION AND MICRO ALLOYING OF THE METAL OF WELDS ON HIGH-STRENGTH LOW-ALLOY STEELS PRODUCED BY FUSION WELDING METHOD (Review)

M.P. Reminnyi[1], V.A. Kostin[2], V.V. Zhukov [2]
[1]Kyiv Academic University. 36 Acad. Vernadskyi Blvd., 03142, Kyiv, Ukraine. E-mail: info@kau.org.ua
[2]E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.
11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: valerykkos@gmail.com

The paper considers various aspects of the modification of weld metal of high-strength low-alloy steels with dispersed particles of various compounds. The essence and relationship of the processes is highlighted in the context of improving the mechanical properties of the weld metal. The methods and technologies of modification of the structure of high-strength low-alloy steels and their welded joints were analyzed. The use of various technologies and methods of introducing modifiers into the liquid weld pool is considered, with determination of their effectiveness and impact on the quality of the final product. The influence of different types of modifiers on structure formation, features of the kinetics of phase transformations, structural and chemical liquation and mechanical properties of the resulting welded joints have been analyzed. Particular attention is paid to the aspects of nanomodification of weld metal, determining its advantages and disadvantages. 37 Ref., 7 Fig.

Keywords: high-strength low-alloy steels, modification, microalloying, microstructure, mechanical properties, automatic welding, weld metal, liquation, nanoparticles

Отримано 03.09.2024
Отримано у переглянутому вигляді 02.10.2024
Прийнято 22.11.2024