

Оглавление

| | | |
|----------|---|----|
| Введение | 5 | |
| 1 | Образование и свойства зоны сплавления | 7 |
| 1.1 | Строение сварного соединения | 7 |
| 1.2 | Энергия связи в системе твердое тело – жидкость | 10 |
| 1.3 | Адгезионные свойства системы металлический расплав – твердый металл | 13 |
| 1.4 | Поверхностные свойства расплавленных металлов | 14 |
| 1.4.1 | Железо и сплавы на его основе | 15 |
| 1.4.2 | Поверхностные свойства алюминия и сплавов на его основе | 18 |
| 1.4.3 | Поверхностные свойства меди и сплавов на ее основе | 19 |
| 1.4.4 | Поверхностные свойства титана, никеля и сплавов на их основе | 19 |
| 1.5 | Смачиваемость в системе твердый – расплавленный металлы | 21 |
| 1.5.1 | Общие закономерности и особенности процесса смачивания твердого металла металлическим расплавом | 21 |
| 1.5.2 | Смачивание твердых металлов расплавами алюминия и сплавов на его основе | 24 |
| 1.5.2.1 | Система алюминий – железо | 24 |
| 1.5.2.2 | Система алюминий – медь | 28 |
| 1.5.2.3 | Система алюминий – титан | 29 |
| 1.5.2.4 | Система алюминий – никель | 29 |
| 1.5.2.5 | Система алюминий – ниобий | 30 |
| 1.5.3 | Смачиваемость твердых металлов расплавами меди и сплавов на ее основе | 30 |
| 1.5.3.1 | Система медь и ее сплавы – сталь | 31 |
| 1.5.3.2 | Система медь – ниобий | 32 |
| | Литература | 33 |
| 2 | Физико-химические процессы на границе твердый – жидкый металлы | 40 |
| 2.1 | Кристаллизация металла в зоне сплавления | 40 |
| 2.2 | Образование интерметаллидов | 47 |
| 2.3 | Плотность и распределение дислокаций на границе твердый – расплавленный металлы | 52 |
| 2.4 | Ликвационные процессы в зоне сплавления | 58 |
| 2.5 | Факторы, влияющие на распределение газов в зоне сплавления | 64 |
| 2.5.1 | Диффузионная подвижность газов в твердых и жидких металлах | 65 |
| 2.5.1.1 | Диффузия газов в твердом железе и сплавах на его основе | 65 |
| 2.5.1.2 | Диффузия газов в жидком железе и сплавах на его основе | 67 |
| 2.5.2 | Скорость кристаллизации металла сварочной ванны | 71 |
| 2.5.3 | Пограничный слой на границе твердый – жидкый металлы в процессах сварки плавлением | 73 |
| 2.5.4 | Концентрация газов в металле сварочной ванны | 76 |
| 2.5.5 | Эффективные коэффициенты распределения газов и концентрация газов в зоне сплавления | 78 |
| 2.6 | Влияние дислокаций на распределение газов в зоне сплавления | 81 |
| | Литература | 82 |

| | | |
|-------------------|---|-----|
| 3 | Образование дефектов в зоне сплавления при сварке сталей | 88 |
| 3.1 | Термодинамика процесса образования неметаллических включений | 88 |
| 3.1.1 | Основные общие положения | 88 |
| 3.1.2 | Оксидные включения | 91 |
| 3.1.3 | Сульфидные включения | 93 |
| 3.1.4 | Нитриды | 95 |
| 3.1.5 | Карбиды | 97 |
| 3.1.6 | Фосфиды | 98 |
| 3.2 | Особенности образования неметаллических включений | |
| в зоне сплавления | | 99 |
| 3.2.1 | Образование оксидных включений в зоне сплавления | 103 |
| 3.2.1.1 | Влияние концентрации компонентов, участвующих в образовании оксидов | 103 |
| 3.2.1.2 | Образование двухкомпонентных включений | 104 |
| 3.2.1.3 | Врастание включения в твердый металл | 106 |
| 3.2.2 | Образование сульфидов и окисисульфидов в зоне сплавления | 109 |
| 3.2.3 | Образование фосфидов вблизи линии сплавления | 111 |
| 3.3 | Ликвационные трещины | 112 |
| 3.4 | Холодные трещины | 118 |
| 3.4.1 | Неметаллические включения – концентраторы напряжений | 119 |
| 3.4.2 | Образование микротрещин в результате разрушения включений | 122 |
| 3.4.3 | Образование полости на границе металл-включение | 123 |
| 3.4.4 | Неметаллические включения – ловушки водорода | 124 |
| 3.4.5 | Роль водорода в развитии микротрещин | 127 |
| 3.5 | Образование пор в зоне сплавления | 128 |
| 3.5.1 | Образование зародыша газового пузырька на границе расплавленного металла с жидким неметаллическим включением | 129 |
| 3.5.2 | Влияние твердых неметаллических включений на образование пор | 133 |
| 3.5.3 | Эксперименты по изучению влияния оксидных неметаллических включений на образование пор | 139 |
| | Литература | 143 |

Введение

В настоящее время сварка плавлением является основным технологическим процессом, который используется при изготовлении самых различных сварных конструкций. С помощью сварки плавлением соединяют между собой практически любые металлы и сплавы, однородные и разнородные материалы любой толщины. При сварке плавлением образование сварного соединения происходит или в результате расплавления кромок свариваемых деталей или в результате расплавления основного и дополнительного (электродного или присадочного) металлов. И в том и в другом случае металлический расплав образует сварочную ванну, последующая кристаллизация которой, происходящая без приложения внешнего давления, приводит к образованию сварного шва.

В зависимости от вида применяемого источника нагрева различают следующие способы сварки плавлением: электродуговая, электронно-лучевая, электрошлаковая, лазерная, газовая и световым лучом. Во всех случаях при сварке плавлением теплота, выделяемая источником нагрева, расходуется не только на расплавление металла, но идет и на нагрев твердого (основного) металла, прилегающего к шву. Нагрев и последующее охлаждение основного металла, а при многослойной сварке и металла предыдущих швов, приводит к изменению их структуры и свойств. Участок основного металла, в котором происходят эти изменения, называют зоной термического влияния (ЗТВ) или окколошовной зоной (ОШЗ). ОШЗ всегда присутствует в сварных соединениях, полученных сваркой плавлением. Обычно ОШЗ состоит из нескольких участков, структура, свойства и размеры которых зависят от температуры нагрева данных участков, скорости охлаждения, времени пребывания при данной температуре, состава основного металла, его теплофизических свойств и т.д. При сварке низкоуглеродистых и низколегированных сталей различают следующие участки ОШЗ: зона сплавления; участок перегрева или участок крупного зерна; участок перекристаллизации или участок нормализации; участок неполной перекристаллизации; участок рекристаллизации и участок старения. В зависимости от свариваемого металла некоторые участки могут отсутствовать. Однако в сварном соединении, полученном сваркой плавлением, независимо от вида соединяемых материалов всегда присутствует зона сплавления.

Зона сплавления, которая примыкает непосредственно к металлу шва и основному металлу, находится в твердо-жидком состоянии. Участок этот имеет сравнительно небольшую ширину, но именно здесь происходит образование связей между металлом шва и основным металлом, т.е. осуществляется процесс сварки. Свойства данного участка оказывают зачастую решающее влияние на работоспособность сварного соединения. Здесь отмечается повышенное содержание неметаллических включений, часто происходит образование трещин, усталостные разрушения сварного соединения, ножевая коррозия и т.д. Свойства зоны сплавления играют важную роль и при эксплуатации наплавленных изделий, особенно если эти изделия работают при ударных нагрузках. В последнем случае довольно часто по зоне сплавления происходит откальвание наплавленного слоя.

Поэтому для обеспечения высоких эксплуатационных характеристик сварного соединения необходимо получение зоны сплавления, которая обладает нужными свойствами. Этого можно добиться, если знать, какие процессы протекают в зоне сплавления и какие факторы влияют на эти процессы.

1 Образование и свойства зоны сплавления

1.1 Строение сварного соединения

Хорошо известно, что работоспособность любой сварной конструкции во многом определяется эксплуатационными характеристиками сварного соединения. Сварное соединение, образующееся в процессе сварки плавлением, независимо от применяемого способа сварки, всегда состоит из шва, зоны сплавления и других участков в ОШЗ.

Сварной шов формируется в результате кристаллизации сварочной ванны, которая образуется за счет расплавления кромок основного металла или одновременного расплавления основного и присадочного (электродного) металлов. Объем сварочной ванны во многом зависит от режимов и способа сварки и обычно изменяется от 0,1 до 10 см³. Однако при электрошлаковой сварке он может достигать 80 см³ и более. Отличительной особенностью сварки плавлением является получение сварного соединения без приложения внешнего давления.

Зона термического влияния или окколошовная зона всегда присутствует в сварном соединении, полученным при сварке плавлением. Появление данной зоны является следствием воздействия источника теплоты (газовое пламя, электрическая дуга, шлаковая ванна, электронный, лазерный или световой луч) на основной металл. Нагрев и последующее охлаждение в процессе сварки участков основного металла, прилегающих к сварному шву, приводит к изменению структуры и свойств этих участков. Размеры окколошовной зоны, ее структура и свойства зависят от многих факторов. В частности, от применяемого способа и режимов сварки, состава металла, вида сварного соединения, толщины свариваемых деталей, теплофизических свойств основного металла и т.д. Наличие окколошовной зоны оказывает существенное влияние на работоспособность сварного соединения. Поэтому особенности формирования данной зоны и ее влияние на качество сварного соединения изучалось многими исследователями [1-4 и др.]. В гораздо меньшей мере исследованы особенности формирования зоны сплавления и причины, с которыми связано ее влияние на эксплуатационные характеристики сварного соединения.

Между тем, в процессе сварки (наплавки) плавлением между сварным швом (наплавленным металлом) и основным металлом всегда образуется зона сплавления, которая находится в твердо-жидком состоянии. Обычно толщина этой зоны составляет всего 0,1...0,4 мм [2] и зависит от применяемого источника нагрева, составов основного и присадочного (электродного) металлов, вида сварного соединения, толщины свариваемого металла и т.д. Однако именно здесь в результате установления металлических связей между твердым основным металлом и расплавленным металлом сварочной ванны происходит сам процесс сварки.

Характерной особенностью зоны сплавления является отличие состава данной зоны от основного металла и металла сварного шва, что приводит к появлению химической неоднородности. Это происходит в результате диффузионных процессов, протекающих во время сварки. При этом интенсивность диффузии того или иного элемента во многом определяется содержанием этого элемента в основном металле и металле сварочной ванны, а также величиной коэффициента распределения диффундирующего элемента k_p между твердым и жидким металлами.

Наличие химической неоднородности в зоне сплавления при сварке сталей подтверждается результатами многих исследований [2, 3, 5-9]. Так, согласно [2], при сварке

сталей низкоуглеродистой проволокой происходит переход элементов из основного металла в шов. Например, концентрация углерода в жидком металле на границе жидкый-твердый металлы достигает 0,145%, а в твердом (основном) металле его содержание снижается до 0,019%. При сварке низкоуглеродистой стали чугунным электродом наблюдается обратная картина – углерод переходит из сварочной ванны в основной металл.

При сварке легированных сталей у границы сплавления наблюдается ликвация не только углерода, но и присутствующих в металле легирующих примесей.

Заметная химическая неоднородность у зоны сплавления наблюдается при сварке разнородных сталей [3]. При этом в зоне сплавления возможно образование структурной неоднородности, появление которой может заметно повлиять на прочность и пластичность сварного соединения [3].

Таким образом, помимо химической неоднородности в зоне сплавления образуется и структурная неоднородность. Последняя зачастую состоит из обезуглероженной прослойки со стороны менее легированной стали и науглероженной прослойки со стороны более легированной стали [3]. Причем непосредственно после сварки, даже при высоких значениях погонной энергии (11167 кал/см), в зоне сплавления не наблюдается заметного перераспределения углерода (рис. 1.1а). Однако, если такое сварное соединение подвергается термообработке или эксплуатируется при высоких температурах, то перераспределение углерода в зоне сплавления становится гораздо заметнее (рис. 1.1б). При этом из-за различия физико-химических характеристик свариваемых сталей, в частности коэффициентов линейного расширения, вблизи зоны сплавления возникает скачок напряжений, что приводит к снижению эксплуатационных характеристик сварного соединения. Считают [3], что зона сплавления при сварке разнородных сталей зачастую является наиболее слабым участком сварного соединения.

Помимо сварки разнородных сталей на практике довольно часто возникает необходимость сварки разнородных металлов. Например, сталей с алюминием и сплавами на его основе; титана со сталью, алюминием или медью и сплавами на их основе; сталей с

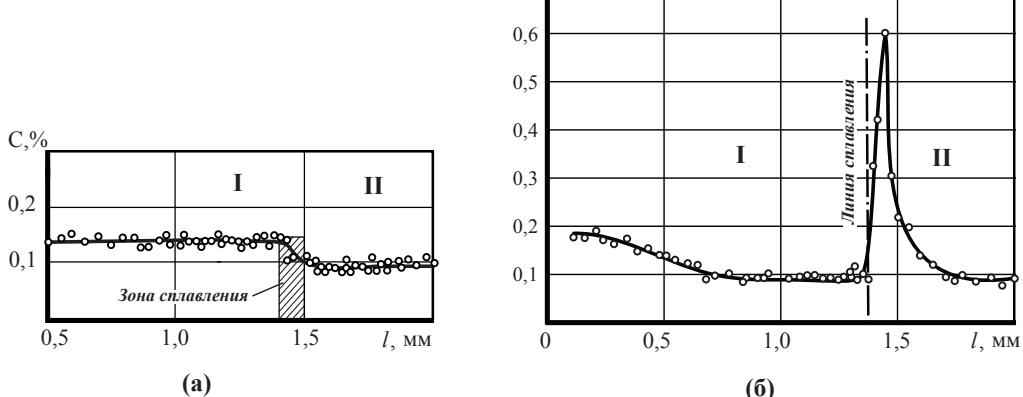


Рис. 1.1. Распределение углерода в зоне сплавления при сварке стали Ст3 (I) со сталью X19H11M3 (II): а – после сварки; б – после выдержки при температуре 873 К в течение 300 ч.

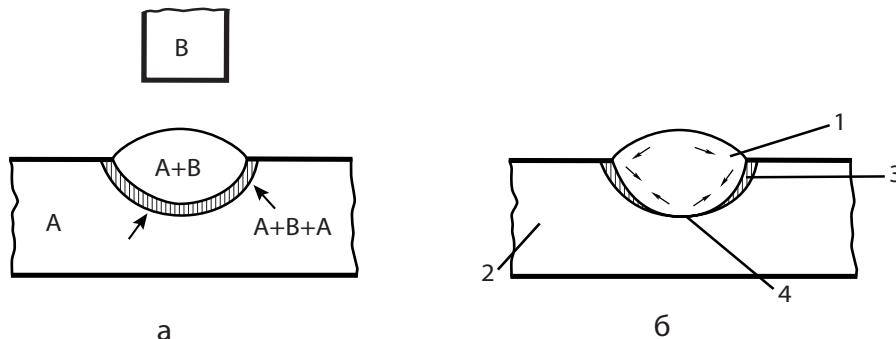


Рис. 1.2. Схема формирования сварного соединения при сварке разнородных металлов: 1 – сварочная ванна; 2 – основной металл; 3 – переходная зона; 4 – граница твердый – жидкий металлы.

меди и сплавами на ее основе, ниобия со сталью и т.д. Во всех этих случаях влияние зоны сплавления на качество сварного соединения может стать определяющим. Во многом это связано с образованием в зоне сплавления интерметаллидов, которые отличаются высокой твердостью и хрупкостью. Многочисленные исследования свидетельствуют о том, что при сварке разнородных металлов прочность сварного соединения тем выше, чем меньше толщина слоя интерметаллидов, образовавшихся в зоне сплавления. Так, по данным [10, 11], высокая прочность сварного сталеалюминиевого соединения может быть обеспечена, если толщина слоя интерметаллидов не превышает 10 мкм.

Следует отметить, что формирование сварного соединения при сварке разнородных металлов происходит иначе, чем при сварке сталей. Согласно [11], в этом случае металл шва (рис. 1.2) состоит из двух составляющих: основного металла (A) и электродного металла (B). Соотношение этих составляющих в металле шва во многом зависит от глубины проплавления основного металла. Заштрихованный участок на рис. 1.2а представляет собой зону прореагировавших металлов, ширина которой изменяется в пределах от 50 до 150 мкм. При этом, в отличие от сварки однородных металлов, эта зона смещена в сторону металла шва от границы с расплавом. По данным [11], на участке 4 (рис. 1.2б) металл сварочной ванны перемещается свободно, поскольку он находится непосредственно под дугой. По этой причине на участке 4 нет условий для образования переходной зоны. Однако на участках 3, где расплавление основного металла происходит за счет тепла сварочной ванны, происходит снижение температуры расплавленного металла и повышение его вязкости, что приводит к застою расплава и способствует образованию и увеличению толщины переходной зоны.

Многие исследователи отмечают [2, 3, 9, 12-17], что в зоне сплавления и в участках, прилегающих к ней, происходит образование трещин, пор и неметаллических включений, а также наблюдается повышенная концентрация газов (H_2 , N_2 , O_2), серы, фосфора и углерода. Кроме того, именно в зоне сплавления начинается процесс кристаллизации металла, который во многом определяет конечную структуру металла сварного шва. С учетом изложенного становится ясным, что при сварке процессы, протекающие на границе твердый – расплавленный металлы, могут оказать существенное влияние на эксплуатационные характеристики сварного соединения. Поэтому важно знать, какие факторы влияют на эти процессы и каково их влияние на работоспособность сварного соединения. Одним из таких факторов является энергия связи между основным металлом и металлом сварочной ванны.

1.2 Энергия связи в системе твердое тело – жидкость

Несомненно, что прочность сварного соединения во многом определяется величиной механической прочности контакта, образующегося на границе металлический расплав (сварочная ванна) – твердый (основной) металл. Согласно [18], процесс образования неразъемного соединения в системе твердый – расплавленный металлы следует разделить на три этапа.

1 этап. На данном этапе взаимодействие между контактирующими фазами происходит на молекулярном и атомном уровнях. Энергия взаимодействия между фазами в этом случае определяется физическим взаимодействием (силами Ван-дер-Ваальса). Энергия этих сил мала и составляет доли или единицы кДж / моль. Этот тип адгезии называют обратимой адгезией.

2 этап. На данном этапе образуются слабые или прочные химические связи, которые на 2...3 порядка больше энергии связи ван-дер-ваальсовых сил и достигают десятков и сотен кДж / моль. Эти силы определяются обменом или гибридизацией электронов взаимодействующих атомов. В отличие от ван-дер-ваальсовых сил, которые являются сравнительно дальнодействующими (приблизительно 10^{-9} м), для проявления химического взаимодействия фаз реагирующие атомы должны сблизиться на более близкое расстояние (10^{-10} м). Адгезия в этом случае называется необратимой.

3 этап. Этап массопереноса (растворение и диффузия атомов расплава в твердое тело) и последующая кристаллизация расплава.

Оценить энергию межфазной связи, возникающей при контакте твердого тела с жидкостью, можно, определив величину адгезии. Последняя является термодинамической величиной, которая представляет собой энергию, необходимую для разделения контактирующих фаз при обратимом процессе в равновесных условиях.

Для системы твердое тело – жидкость величину работы адгезии можно определить, воспользовавшись известным уравнением Юнга

$$W_A = \sigma_{ж-г} (1 + \cos \theta), \quad (1.1)$$

где $\sigma_{ж-г}$ – поверхностное натяжение жидкости; θ – краевой угол смачивания твердого тела жидкостью.

Из выражения (1.1) следует, что адгезия жидкости к твердому телу возрастает при повышении поверхностного натяжения жидкости и уменьшении величины краевого угла смачивания твердого тела жидкостью. Заметим, что и адгезия и смачивание определяются процессом образования связей (физических или химических) на границе между твердым телом и жидкостью. Величину работы адгезии на границе жидкость-твердое тело можно определить довольно легко и точно, если известны значения $\sigma_{ж-г}$ и θ . Однако, возникает вопрос: может ли термодинамический критерий (работа адгезии) позволить оценить механическую прочность соединения между твердым телом и жидкостью? По этому поводу высказываются различные мнения. Так, согласно данным [19, 20], не отмечена связь между работой адгезии и механической прочностью контакта между жидкими полимерами и твердым телом. В работах [21, 22] также не установлено наличие корреляции между смачиваемостью твердых тел водой и адгезией льда к этим же твердым телам. Следует отметить, что жидкости, которые исследовались в работах [19-22], имели низкое поверхностное натяжение и величины работы адгезии для этих систем были также малы.

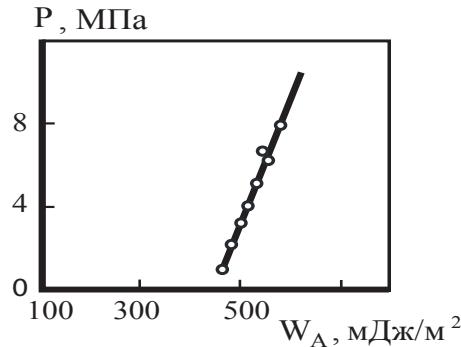


Рис. 1.3. Корреляция между адгезией расплавленного стекла к платине и прочностью сцепления между ними после затвердевания стекла.

Для таких систем, согласно [23], на величину адгезии окажут заметное влияние различные сопутствующие факторы. Например, взаимодействие между контактирующими фазами, разница в значениях термического расширения этих фаз и т.д.

Однако, если жидкость, контактирующая с твердым телом, имеет высокое поверхностное натяжение, то связь между W_A и прочностью в зоне контакта обнаруживается. Так, по данным [24], в системе расплавленное стекло-платина с ростом W_A происходит увеличение прочности сцепления между затвердевшим стеклом и платиной (рис. 1.3). Подобная зависимость между W_A и прочностью на срез наблюдалась также в системах эмаль-твёрдое тело [25]. Результаты последних исследований представлены в табл. 1.1. Причем применяемые в данных исследованиях твердые тела имели коэффициенты расширения, близкие к коэффициенту расширения эмали.

Таблица 1.1

Прочность на срез (Р) соединения затвердевшая эмаль-твёрдое тело в зависимости от величин θ и W_A

| Твердое тело | $\theta, \text{град}$ | $W_A, \text{мДж / м}^2$ | $P, \text{кПа}$ |
|--------------|-----------------------|-------------------------|-----------------|
| Платина | 39 | 648 | 3800 |
| Золото | 59 | 563 | 3560 |
| Графит | 141 | 82 | 0 |

Результаты исследований, представленные на рис. 1.3 и в табл. 1.1, свидетельствуют о том, что в системах жидкость – твердое тело корреляция между термодинамической величиной (W_A) и механической прочностью соединения в зоне контакта затвердевшая жидкость – твердое тело существует, если W_A становится заметной величиной. Это происходит, когда жидкость имеет достаточно высокую поверхностную энергию и хорошо смачивает твердое тело. Так, поверхностное натяжение силикатных расплавов, которые исследовались в работе [24], достигало 300...500 мДж / м². Улучшение смачиваемости твердого тела

жидкостью также приводит (табл. 1.1) к росту работы адгезии и повышению прочности соединения между затвердевшей жидкостью и твердым телом. Это подтверждается и результатами других работ [23, 26]. Согласно [23], медный расплав не смачивает алмаз ($\theta \approx 140^\circ$) и величина W_A для данной системы мала и составляет приблизительно 200 мДж / m^2 . Для такой системы после кристаллизации медного расплава и охлаждения капля меди отделяется от поверхности алмаза практически без усилий. При введении в медь 1...2% Cr происходит снижение краевого угла смачивания до 20° , а величина W_A возрастает до 1800...1900 мДж / m^2 . В этом случае остывшая капля металла прочно прилипает к алмазу и тогда усилие, необходимое для ее удаления с поверхности алмаза, достигает тысячи ньютонов. В работе [26] определялась прочность сцепления капли металла (сталь Св-08Г2С) с пластиною из стали Ст3 при сварке в среде CO_2 . При этом установлено, что прочность сцепления между застывшей каплей и пластиною увеличивается с ростом площади контакта на границе металлический расплав – твердый металл. Между тем, согласно [27], если капля жидкого металла растекается по поверхности твердого под действием поверхностного натяжения и гравитационных сил, то в условиях равновесия высота капли равна:

$$\delta_p = [2 \sigma_{m-g} (1 - \cos \theta) / \rho_m g]^{1/2}, \quad (1.2)$$

где σ_{m-g} и ρ_m – поверхностное натяжение и плотность расплавленного металла соответственно; g – ускорение свободного падения.

Из уравнения (1.2) следует, что величина δ_p во многом зависит от краевого угла смачивания θ , поскольку $(1 - \cos \theta)^{1/2}$ до значений углов $\theta = 120^\circ$ изменяется в зависимости от величины θ почти линейно (рис.1.4).

Известно, и это будет показано далее, что системы твердый – расплавленный металлы отличаются хорошей смачиваемостью. Поэтому на поверхности твердого металла должна формироваться капля большого диаметра небольшой высоты. Для такой капли можно считать, что $\operatorname{tg} \theta \approx \delta_p / r$, где r – радиус капли. Тогда $r = \delta_p / \operatorname{tg} \theta = [2 \sigma_{m-g} (1 - \cos \theta) / \rho_m g]^{1/2} / \operatorname{tg} \theta$. Отсюда площадь контакта между твердым и расплавленным металлами равна:

$$S = \pi [2 \sigma_{m-g} (1 - \cos \theta)] / \rho_m g \operatorname{tg}^2 \theta.$$

Следовательно, поскольку значения π и g постоянны, а величина ρ_m мало меняется при

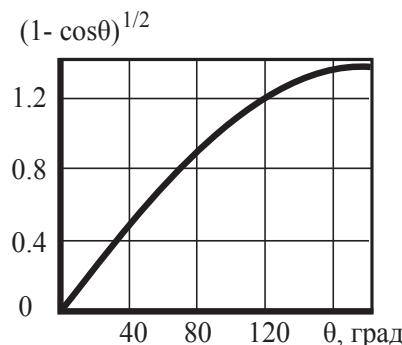


Рис. 1.4. Зависимость величины $(1 - \cos \theta)^{1/2}$ от значения краевого угла смачивания.

небольших изменениях состава металла и температуры, то площадь контакта S будет в основном зависеть от σ_{m-g} и θ . Последние могут заметно измениться при наличии в металле поверхностно-активных элементов, изменения температуры металла, составов газовой среды и шлака, контактирующих с металлом, и т.д. Влияние изменения угла θ на величину площади контакта между твердым телом и каплей жидкости вытекает из следующих данных:

| 0, град | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
|---|---------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\operatorname{tg} \theta$ | 0,0875 | 0,1763 | 0,2679 | 0,364 | 0,4663 | 0,577 |
| $\operatorname{tg}^2 \theta$ | 0,00765 | 0,0311 | 0,0718 | 0,1325 | 0,2174 | 0,333 |
| $\cos \theta$ | 0,9962 | 0,9848 | 0,9659 | 0,9397 | 0,9063 | 0,866 |
| $2(1 - \cos \theta)/\operatorname{tg}^2 \theta$ | 0,9934 | 0,9774 | 0,9498 | 0,9102 | 0,862 | 0,8048 |

Как видно, при постоянных σ_{m-g} и ρ_m снижение величины угла смачивания от 25 до 5 градусов увеличивает площадь контакта на 15%, а от 30 до 5 градусов – уже на 23%.

Учитывая изложенное, можно предположить, что в системах, где жидкостью являются расплавленные металлы, для которых характерны высокие значения поверхностного натяжения и хорошая смачиваемость твердого металла металлическим расплавом, работа адгезии в системе твердый – расплавленный металлы будет достигать сотен и даже нескольких тысяч мДж / м². Для того чтобы подтвердить высказанное предположение, рассмотрим особенности взаимодействия между расплавленным и твердым металлами.

1.3 Адгезионные свойства системы металлический расплав – твердый металл

Прежде всего отметим, что, согласно [29], системы металлический расплав-твердый металл следует разделить на равновесные и неравновесные. К первым относятся системы, в которых не происходит химического взаимодействия между контактирующими фазами и они находятся в состоянии термодинамического равновесия, т.е. химические потенциалы компонентов в жидком и твердом металлах равны

$$\mu_i^T = \mu_i^*.$$

Системы металлический расплав – твердый металл будут неравновесными, если в зоне контакта происходит взаимодействие фаз (образование прослойки новой фазы, растворение, взаимодиффузия). В этом случае химические потенциалы компонентов, находящихся в разных фазах, отличаются по своей величине, т.е.

$$\mu_i^T \neq \mu_i^*.$$

В общем случае работу адгезии между контактирующими фазами можно представить в виде суммы двух слагаемых

$$W_A = W_{A(\text{равн})} + W_{A(\text{неравн})},$$

где $W_{A(\text{равн})}$, $W_{A(\text{неравн})}$ – равновесная и неравновесная части работы адгезии соответственно.

Для систем твердый – жидккий металлы, если свойства контактирующих фаз близки, $W_{A(\text{равн})}$ становится довольно большой величиной, которая приближается к работе когезии

[30]. Однако, довольно часто в результате протекания реакции между твердым и жидким металлами может происходить снижение величины $W_{A(\text{равн})}$. Причиной этого явления является образование на межфазной границе соединений, которые плохо смачиваются расплавленным металлом [30]. Второе слагаемое $W_{A(\text{неравн})} = f(\mu_i^T - \mu_i^*)$. Тогда при $\mu_i^T \rightarrow \mu_i^*$, $W_{A(\text{неравн})} \rightarrow 0$, но никогда не будет равна нулю, поскольку для неравновесных систем $\mu_i^T \neq \mu_i^*$.

В процессах сварки плавлением в зоне сплавления практически всегда происходит взаимодействие между твердым и расплавленным металлами, т.е. в данном случае система твердый – жидкий металлы является неравновесной. Для таких систем величина W_A может изменяться во времени.

Нужно отметить, что помимо уравнения (1.1) для определения величины работы адгезии используют также уравнение Дюпре

$$W_A = \sigma_{m-g} + \sigma_{t-g} - \sigma_{t-j}, \quad (1.3)$$

где σ_{m-g} и σ_{t-g} – поверхностные энергии расплавленного и твердого металлов, а σ_{t-j} – межфазное натяжение на границе твердый – жидкий металлы.

Обычно для определения численного значения работы адгезии пользуются уравнением (1.1), поскольку в формулу Дюпре входят σ_{t-g} и σ_{t-j} , которые определить экспериментально с высокой точностью довольно сложно. Тем не менее из уравнения (1.3) видно, что повысить величину работы адгезии на границе твердый металл – металлический расплав можно за счет изменения соотношения между поверхностными энергиями, входящими в данное уравнение. При этом проще всего изменить поверхностное натяжение расплавленного металла в результате введения в него примесей, которые могут быть поверхностно-активными или инактивными на поверхности данного металла. Заметное увеличение адгезии произойдет в том случае, если вводимая в расплав примесь будет инактивна на границе расплав – газ, но активна на границе расплав – твердый металл. Это подтверждается, в частности, данными работы [31]. Если же вводимый в расплав компонент поверхностно-активен и на границе расплав – газ и на границе расплав – твердый металл, то рост работы адгезии произойдет только тогда, когда поверхностная активность данного компонента на границе твердый металл – расплав больше, чем на границе металл – газ, т.е. при выполнении следующего условия:

$$\partial\sigma_{t-j} / \partial C > \partial\sigma_{m-g} / \partial C,$$

где C – содержание вводимого в расплав компонента.

Из уравнения (1.1) следует, что работа адгезии в системе твердое тело – жидкость зависит от величины поверхностного натяжения жидкости и смачиваемости жидкостью поверхности твердого тела. Поскольку нас интересует система твердый – расплавленный металлы, то рассмотрим результаты экспериментальных исследований по изучению поверхностных свойств жидких металлов и смачиваемости твердых металлов металлическими расплавами.

1.4 Поверхностные свойства расплавленных металлов

Поверхностное натяжение (σ_{m-g}) – одно из основных свойств жидкого металла – давно привлекает внимание исследователей. Мы рассмотрим лишь некоторые из проведенных исследований для того, чтобы установить, каков порядок величин поверхностного натяжения для металлических расплавов и как влияет состав металла на величину σ_{m-g} .

Начнем с наиболее часто применяемого в производстве класса металлов, а именно с железа и сплавов на его основе.

1.4.1 Железо и сплавы на его основе

Определению поверхностного натяжения железа посвящены многие исследования. Полученные результаты колеблются в довольно широких пределах, что во многом объясняется чистотой исследуемого металла. По данным, приведенным в работе [32], определенная различными исследователями величина $\sigma_{\text{м-г}}$ для железа изменяется от 1370 до 2200 мДж / м². Чаще всего эта величина [33, 34] близка к 1800 мДж / м². Поскольку на практике в основном приходится иметь дело не с чистым железом, то главным направлением в исследованиях являлось определение влияния отдельных компонентов на поверхностное натяжение расплавов на основе железа. Результаты проведенных исследований позволили установить, что углерод, по мнению большинства исследователей [35-38], обладает незначительной поверхностной активностью в сплавах Fe-C. Так, согласно [36], при содержании в железе до 3% (мас.) углерода и температуре 1823 К зависимость поверхностного натяжения сплава Fe-C от концентрации в нем углерода описывается уравнением

$$\sigma_{\text{Fe-C}} = 1831^{\pm 8} - 46^{\pm 6} C_{\text{C}},$$

где C_{C} – содержание углерода в расплаве, % мас.

Все авторы, изучающие влияние серы на поверхностное натяжение сплавов Fe-S, отмечают ее высокую поверхностную активность в железе [37, 39-43]. Например, по данным [43], поверхностное натяжение сплава Fe-S в зависимости от содержания в нем серы (C_{S}) изменяется следующим образом (T = 1823 K):

| | | | | | | | |
|---|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C_{S} , % (мас.) | - | 0,019 | 0,038 | 0,086 | 0,220 | 0,330 | 0,654 |
| $\sigma_{\text{Fe-S}}$, мДж / м ² | 1788 | 1391 | 1345 | 1203 | 1062 | 970 | 836 |

Фосфор также является поверхностно-активным компонентом в железе [44-46]. При этом, согласно [44], при температуре 1823 К влияние фосфора на поверхностное натяжение сплава Fe-P описывается уравнением

$$\sigma_{\text{Fe-P}} = 1788 - 30C_{\text{P}},$$

где C_{P} – содержание фосфора в железе, % (по массе).

Проведенные исследования [47, 48] позволили установить, что поверхностная активность фосфора зависит от содержания в железе углерода и кислорода. Повышение концентрации углерода в железе приводит к снижению, а рост содержания в железе кислорода, наоборот, увеличивает активность фосфора.

Многими исследователями изучалось влияние различных легирующих добавок (Si, Mn, Ti, Cr и т.д.) на поверхностное натяжение железа. Работы по изучению влияния кремния показали, что кремний является поверхностно-активным компонентом в бинарных сплавах Fe-Si [44, 49, 50]. Согласно [49], при температуре 1753 К в среде аргона наблюдалась следующая зависимость между содержанием кремния в железе и поверхностным натяжением бинарного сплава Fe-Si:

| | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|
| C_{Si} , % (мас.) | 5,0 | 10,0 | 15,0 | 20,0 | 25,0 |
| σ_{Fe-Si} , мДж / м ² | 1430 | 1320 | 1270 | 1200 | 1070 |

Несколько большей поверхностной активностью в расплавленном железе обладает марганец [51, 52]. Причем поверхностная активность и Si и Mn изменяется при наличии в расплавленном железе третьего элемента [53, 54].

Противоречивые результаты получены при исследовании поверхностных свойств сплавов железа с никелем. Так, по данным [51], никель в расплавленном железе является поверхностно-инактивным элементом. Однако в работе [55] отмечено снижение поверхностного натяжения железа при введении в него никеля. Согласно данным работы [56], где, судя по величине поверхностного натяжения растворителя, использовали недостаточно чистое железо, никель при концентрациях до 5% практически не влиял на поверхностное натяжение расплавленного железа. Однако в системе Fe-Ni-C при содержании углерода около 1,6% в вакууме и на границе с газовой смесью из водорода и гелия рост содержания никеля в железе приводит к снижению его поверхностного натяжения [57]. По этим же данным, при введении кобальта в железоуглеродистый сплав вначале наблюдается снижение поверхностного натяжения, а при содержании кобальта $\geq 12\%$ происходит рост $\sigma_{Fe-C-Co}$. В тройной системе Fe-Ni-Co, не содержащей углерода, согласно [58], рост концентрации и никеля и кобальта приводит к повышению поверхностного натяжения сплава.

Согласно [59-61], титан и ванадий являются поверхностно-инактивными в железе и железоуглеродистых сплавах. Введение ванадия в низкоуглеродистую сталь повышает ее поверхностное натяжение [62]. Рост содержания в железе вольфрама и молибдена, подобно титану и ванадию, также вызывает рост его поверхностного натяжения [43, 63, 64].

В отличие от Ti, V, Mo и W, хром в расплаве чистого железа является поверхностно-активным элементом [51, 59, 63]. Введение хрома в низкоуглеродистую сталь, согласно [62], приводит к росту ее поверхностного натяжения. Однако, по данным [65], хром в железоуглеродистом сплаве, содержащем около 1% C, является поверхностно-активным элементом. При этом поверхностная активность хрома в системе Fe-C-Cr выше, чем в системе Fe-Cr.

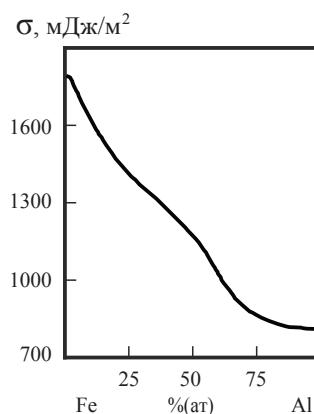


Рис. 1.5. Влияние алюминия на поверхностное натяжение железа при $T = 1823$ К.

Конец ознакомительного фрагмента.
Приобрести книгу можно
в интернет-магазине
«Электронный универс»
e-Univers.ru