

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Взаимосвязь первичной кристаллизации металла с его химической неоднородностью и формированием структуры металла сварных швов (аналитический обзор литературы)	5
1.1. Общие закономерности первичной кристаллизации сплавов.....	5
1.2. Особенности первичной кристаллизации и формирование структуры сварного шва	13
1.3. Влияние химического состава и условий кристаллизации металла шва на его химическую микронеоднородность и формирование структуры.....	18
1.4. Влияние химического состава и условий кристаллизации на трещиностойкость металла сварных швов.....	21
Âñâîäû	25
Глава 2. Влияние химического состава металла шва на его химическую микронеоднородность и трещиностойкость	27
2.1. Выбор и подготовка объекта исследования	27
2.2. Методика исследования химической микронеоднородности металла шва.....	30
2.3. Влияние химического состава шва на дендритную ликвацию серы	33
2.4. Влияние химического состава металла шва на дендритную ликвацию кремния и марганца	37
2.5. Влияние скорости сварки на химическую микронеоднородность и трещиностойкость сварного шва	40
2.6. Формирование структуры и ее влияние на механические свойства металла шва при сварке монтажных стыков неповоротных трубопроводов в условиях низких температур.....	44
Âñâîäû	57
Глава 3. Методы повышения трещиностойкости сварных соединений промышленных трубопроводов	60
3.1. Снижение содержания серы в сварных швах	60
Десульфурация наплавленного металла с помощью сварочных шлаков	60
Десульфурация наплавленного металла с помощью бария	73
3.2. Снижение содержания фосфора в наплавленном металле сварных соединений	88
3.3. Снижение влияния серы и водорода на трещиностойкость сварных соединений	98
Âñâîäû	105
	141

Глава 4. Рекомендации по оптимизации систем раскисления и легирования сварных швов промысловых трубопроводов	107
4.1. Механические свойства хладостойких низколегированных сталей (аналитический обзор литературы).....	107
Влияние химического состава на механические свойства металла шва.....	108
Влияние технологических параметров сварки на механические свойства металла шва.....	113
4.2. Влияние никеля на механические свойства металла шва.....	120
4.3. Выбор оптимальной системы раскисления и легирования сварных швов трубопроводов	124
Аннотация	131
Список литературы.....	132

Í àì ýòè
Âàëáí òèí û Í àâëî áí û Ï ñâýùàáí

ВВЕДЕНИЕ

Возрастающие потребности в энергоносителях вынуждают интенсифицировать добычу нефти и газа, что связано с освоением нефтегазовых месторождений в северных регионах Западной Сибири с суровыми климатическими (+40...–60 °C) и природно-географическими условиями, предъявляющими высокие требования к качеству трубных сталей и сварных соединений. Поэтому конструкционные материалы должны обладать необходимым сочетанием прочностных и вязкопластических свойств, сохраняющих стабильность в широком интервале температур и давлений, высокой стойкостью к различным видам коррозионного разрушения, проявляющимся в условиях воздействия коррозионно-активных сред нефтегазовых месторождений. Обеспечение долговечности и надежности металлоконструкций месторождений нефти и газа в значительной степени определяется рациональным выбором конструкционных и сварочных материалов и требует внедрения новых более качественных материалов. Для обеспечения требуемой долговечности и надежности оборудования, изготовленного из низкоуглеродистых (сталь 10 и 20) и низколегированных (О9Г2, О9Г2С, 17Г1С и др.) сталей, возникает производственно-техническая необходимость применения альтернативных методов повышения трещиностойкости металла сварных швов в процессе их кристаллизации и последующей эксплуатации, особенно в условиях низких температур (до –60 °C). Одним из методов повышения трещиностойкости сварных соединений является снижение химической неоднородности наплавленного металла, для чего потребовалось изучить закономерности влияния элементного состава металла на дендритную ликвацию серы, кремния и марганца, которая существенно влияет на формирование структуры сварного шва и в конечном итоге на его механические и коррозионные свойства.

Существовавшие до сих пор научно-технические и технологические разработки по повышению сроков службы нефтегазовых металлоконструкций обнаруживают противоречия и неопределенность, отсутствие количественных научно обоснованных рекомендаций по составу электродных материалов и методов повышения химической однородности металла шва и его трещиностойкости, особенно при минусовых температурах, необходимость комплексного и системного изучения и определения оптимальных антикоррозионных, металлургических и технологических мер при изготовлении и ремонте нефтегазопроводов в трассовых условиях месторождений.

Решение научно-технической проблемы, направленной на разработку высокоэффективных ресурсосберегающих технологических методов и материалов изготовления трубопроводов в условиях Западной Сибири, имеющей важное народно-хозяйственное значение, представляет собой актуальную задачу.

В предлагаемой работе сделана попытка обобщить имеющийся опыт по решению вопросов химической неоднородности наплавленного металла и повышения трещиностойкости сварных соединений промысловых трубопроводов. При подготовке и написании книги использован многолетний опыт работы авторов в данной области, как научно-исследовательский, так и производственно-практический.

Авторы выражают благодарность: академику НАН Украины И.К. Походне, канд. техн. наук И.Р. Явдошину, канд. техн. наук Л.Н. Орлову, проф., докт. техн. наук С.И. Грачеву, проф., докт. техн. наук Д.И. Котельникову, проф., докт. техн. наук А.А. Россошинскому, преподавателям, сотрудникам и студентам Нижневартовского филиала Тюменского государственного нефтегазового университета за помощь, оказанную в работе над книгой.

Глава 1

ВЗАИМОСВЯЗЬ ПЕРВИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛА С ЕГО ХИМИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТЬЮ И ФОРМИРОВАНИЕМ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛА СВАРНЫХ ШВОВ (аналитический обзор литературы)

Известно [11, 52], что трещиностойкость металла сварного шва в процессе его кристаллизации определяется величиной эффективного интервала затвердевания и температурного интервала хрупкости (ТИХ). Величина последнего зависит от концентрационной микронеоднородности, которая снижает температуру кристаллизации системы [159]. Концентрационная микронеоднородность, в свою очередь, неразрывно связана с перераспределением примесей в процессе первичной кристаллизации металла, влияющим на формирование его структуры [29, 79]. Металлографический анализ причин снижения трещиностойкости металла шва в температурном интервале его кристаллизации сводится к рассмотрению взаимосвязи первичной кристаллизации и перераспределения примесей.

1.1. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЕРВИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ

Процесс кристаллизации представляет собой фазовое превращение, состоящее из двух стадий – образования зародышей (центров кристаллизации) и их дальнейшего развития в первичные кристаллиты [79, 168, 161]. Термодинамическим условием осуществления такого процесса является снижение свободной энергии системы [43, 148]. В случае многокомпонентных систем первичная кристаллизация реализуется в условиях концентрационного переохлаждения расплава [11, 77, 163].

Скорость первичной кристаллизации лимитируется теплоотводом от границы раздела фаз через уже затвердевший металл [2, 28, 77] и особенностями перераспределения примесей

на межфазной границе [167]. При переохлаждении расплава на ней практически мгновенно устанавливаются равновесные концентрации примесей, определяемые природой фаз, температурой и кривизной поверхности раздела [167]. Указанное перераспределение примесей осуществляется путем разделительной диффузии [90, 91].

При кристаллизации сплавов, для которых характерны диаграммы состояния, соответствующие показанной на рис. 1.1, а, концентрация примеси и жидкости у фронта кристаллизации достигает C_0/K_0 и в более отдаленных объемах расплава, благодаря развитию выравнивающей диффузии и конвекции, уменьшается до N_0 [18, 37, 91, 159].

Слой жидкости, в котором реализуется указанный градиент концентрации, называют диффузным [150], или зоной концентрационного переохлаждения [163]. В этом слое перенос атомов примеси контролируется процессом диффузии [79, 150, 163]. Градиент концентрации у границы раздела фаз определяется

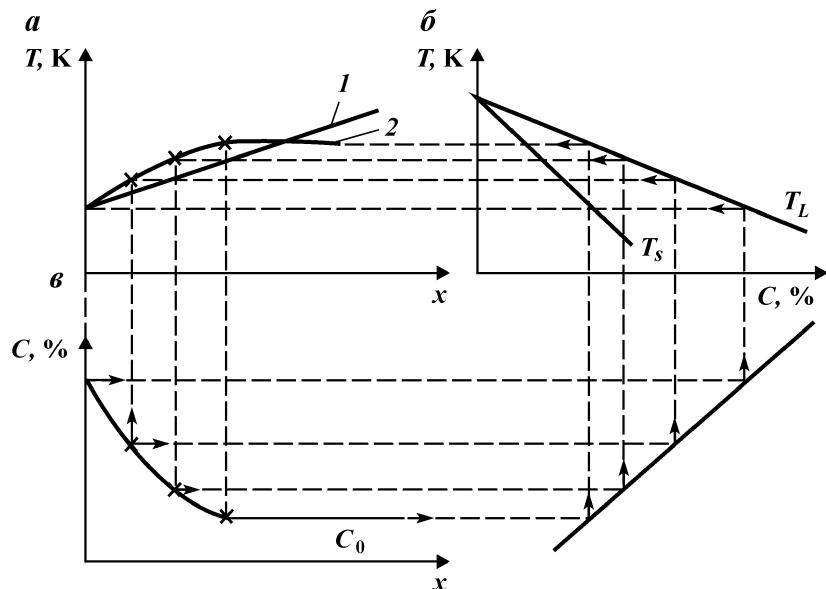


Рис. 1.1. Взаимосвязь концентрационного переохлаждения с распределением примеси и градиентом температур в жидкой фазе перед фронтом кристаллизации:

а – зона концентрационного переохлаждения; *б* – высокотемпературный участок диаграммы состояния бинарной системы; *â* – распределение примеси перед фронтом кристаллизации

соотношением скоростей отвода и подвода примеси, которое, в свою очередь, зависит от коэффициента диффузии примеси в жидкости и скорости перемещения фронта кристаллизации [18, 77, 152].

В стационарном режиме, когда распределение примеси у межфазной границы не изменяется в течение всего периода кристаллизации и мало отличается от такового перед плоским фронтом, постоянство диффузионного потока примеси в элементарном объеме жидкости, примыкающем к фронту кристаллизации, описывается зависимостью [18, 159, 163]

$$D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) + R \frac{\partial C}{\partial x} = 0, \quad (1.1)$$

где D – коэффициент диффузии примеси в жидкости; R – скорость перемещения фронта кристаллизации; C – концентрация элемента в расплаве.

Решение этого уравнения [18, 159, 163] характеризует распределение примеси перед фронтом кристаллизации:

$$C_L = C_0 \left(1 + \frac{1 - K_0}{K_0} e^{-\frac{R}{D} x} \right), \quad (1.2)$$

где \tilde{N}_L – концентрация примеси на расстоянии x от фронта кристаллизации; C_0 – исходная концентрация примеси в расплаве; K_0 – равновесный коэффициент распределения примеси.

Графическое изображение зависимости (1.2) показано на рис. 1.1, а.

Элементарный объем жидкости, отстоящий от фронта кристаллизации на расстояние x , имеет свою равновесную температуру начала кристаллизации, которая определяется из равновесной диаграммы состояния, либо рассчитывается по данным этой диаграммы с помощью уравнения [18, 29]

$$T_L = T_0 - m C_0 \left(1 + \frac{1 - k_0}{k_0} e^{-\frac{R}{D} x} \right), \quad (1.3)$$

где T_L – температура ликвидуса жидкости состава C_L ; T_0 – температура кристаллизации чистого металла; m – тангенс угла наклона линии ликвидуса.

Зависимость (1.3) представлена кривой 2 на рис. 1.1, а.

Если предположить, что затвердевание происходит только

на движущемся фронте кристаллизации, то температура на нем T_1 должна соответствовать равновесной температуре ликвидуса расплава, находящегося в этой зоне [18, 29], т.е.

$$T_1 = T_0 - \frac{mC_0}{K_0}. \quad (1.4)$$

Поскольку первичная кристаллизация сплавов развивается при положительном температурном градиенте в жидкой фазе [18, 39, 113], то температура в любой точке x составит [18, 29]

$$T = T_0 - \frac{mC_0}{K_0} + C_L x, \quad (1.5)$$

где C_L – температурный градиент в жидкости; T – фактическая температура жидкости в точке x .

Зависимость (1.5) представлена линией 1 на рис. 1.1, а.

Уровень концентрационного переохлаждения определяется при постоянном значении x как разность ординат линий 1 и 2 (см. рис. 1.1, а).

Анализ приведенных выше зависимостей позволяет заключить, что примесь, которая значительно снижает температуру плавления системы, в большей мере способствует концентрационному переохлаждению. Исходя из диаграмм состояния бинарных систем Fe – C; Fe – S; Fe – P; Fe – Si; Fe – Mn [25, 170] примесные и легирующие элементы по их способности снижать температуру плавления сплава можно расположить в последовательности – S; P; C; Si; Mn. Отметим, что в той же последовательности увеличиваются равновесные коэффициенты распределения (табл. 1.1) и снижается дендритная ликвация указанных элементов [37, 77, 198].

Описанная модель концентрационного переохлаждения соответствует равновесному распределению примеси, однако в большинстве случаев кристаллизация протекает в неравновесных условиях. В связи с этим распределение примеси должно характеризоваться не равновесным, а эффективным коэффициентом распределения, величина которого определяется соотношением [29, 79, 128, 163]

$$K = \frac{1}{1 + \left(\frac{1 - K_0}{K_0} \right) e^{-\frac{R\delta}{D}}}, \quad (1.6)$$

где K – эффективный коэффициент распределения; D – ко-

Таблица 1.1
Коэффициенты распределения элементов в железе

Химический элемент	Коэффициент распределения K_0	Источник информации	Химический элемент	Коэффициент распределения K_0	Источник информации
S	0,1 0,02	[4] [77, 152]	Cr	0,95	[29, 77, 152, 172]
P	0,05 0,13 0,07	[172] [29, 79, 157] [29]	Ti	0,14 0,5	[77, 152] [29]
C	0,18 0,13	[29] [79, 157, 172]	Al	0,92 0,5	[77, 152, 172] [29]
Si	0,6 0,66	[29] [79, 57, 172]	O	0,02 0,10	[29, 77, 152] [29]
Mn	0,84	[29, 79, 152, 172]	H	0,32	[77, 152]
Ni	0,8	[29, 79, 152, 172]	N	0,3 0,28	[29] [77, 152]

коэффициент диффузии примеси; R – скорость перемещения фронта кристаллизации; δ – ширина диффузионного слоя.

Авторы [79, 128] отмечают, что в условиях вынужденной конвекции даже при больших скоростях кристаллизации эффективный коэффициент распределения, изменяясь в пределах $K_0 \leq K < 1$, не достигает значения, равного единице.

Анализ зависимости (1.6) показывает, что увеличение коэффициента диффузии примеси, уменьшение скорости перемещения фронта кристаллизации и ширины диффузионного слоя приводят к росту градиента концентрации примеси у межфазной границы.

Отметим, что параметр δ зависит от скорости конвективного перемешивания расплава и уменьшается при интенсификации последнего [79, 24, 130, 159], однако даже при достаточно интенсивной конвекции в расплаве у поверхности кристаллитов остается ламинарный слой с малым, но конечным градиентом концентрации примеси [159]. По мнению автора работы [163], значение параметра δ определяется скоростью перемещения расплава параллельно поверхности раздела фаз и зависит от его вязкости. По данным [163] ширина диффузного слоя изменяется от 10^{-3} (в случае интенсивного перемешивания) до 1 мм (при естественной конвекции).

В условиях концентрационного переохлаждения межфазная поверхность стимулирует несамопроизвольное затвердевание

расплава, стремясь устранить переохлаждение [130]. На первоначально плоском фронте кристаллизации возникает ряд выступов, прорастающих в расплав [79, 159, 163]. При этом развивается диффузия примеси от вершин выступов в боковых направлениях, приводя к ее накоплению между выступами [79, 130, 158, 159]. Последнее обстоятельство затрудняет развитие выступов в боковом направлении, и они занимают ограниченную площадь на фронте кристаллизации [130, 163].

Величина (ширина зоны) концентрационного переохлаждения, которая, в свою очередь, зависит от содержания примеси в расплаве (C_0), скорости перемещения фронта кристаллизации (R) и температурного градиента в расплаве (G_L), предопределяет характер первичной структуры металла. Согласно данным [79, 130, 158, 159, 163], по мере распределения концентрационного переохлаждения первичная структура изменяется от ячеистой и ячеисто-дендритной (столбчатые дендриты) к дендритной форме. Качественная картина этих изменений показана на рис. 1.2. При температурном градиенте, соответствующем линии 01, фронт кристаллизации плоский, при 02 на фронте кристаллизации появляются выступы и металл кристаллизуется в ячеистой форме, при 03 выступы становятся более вытянутыми в направлении расплава и кристаллизация развивается в ячеисто-дендритной форме.

Экспериментальные исследования взаимосвязи температурного градиента в расплаве с характером первичной структуры, проведенные в условиях кристаллизации стальных слитков, показали, что столбчатая (транскристаллитная) структура образуется при температурном градиенте $\frac{\partial T}{\partial x} < 6,0$ град/мм; переходная структура – при $\frac{\partial T}{\partial x} \approx 1,5-6,0$ град/мм, а равновесная – при $\frac{\partial T}{\partial x} > 1,5$ град/мм [44].

В соответствии с типом первичной структуры боковой диффузионный поток примеси на фронте кристаллизации приводит к ячеистой или дендритной ликвации [18, 130, 163].

Химическая микронеоднородность и связанная с ней стойкость металла против образования кристаллизационных трещин определяется не только процессом дендритной (ячеистой) ликвации примеси, но и полнотой протекания разравнивающей диффузии в твердой и жидкой фазах, зависящей от интенсивности охлаждения [79, 91]. Исследования указанной зависимости, проведенные авторами работы [91] на сплавах Al –

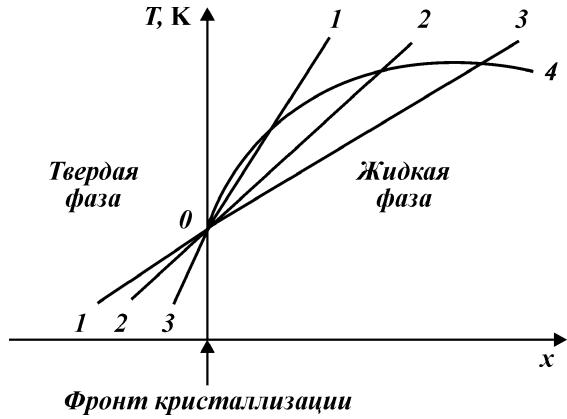


Рис. 1.2. Концентрационное переохлаждение расплава перед движущимся фронтом кристаллизации сварочной ванны.

Распределение температур в жидкой фазе перед точками (см. рис. 1.3): 1–1 – \hat{a} , \hat{a}' , \hat{a}'' , 2 – 2 – перед точкой k ; 3 – 3 – перед точкой \hat{a} ; 4 – равновесная температура кристаллизации

Си, показали, что при скоростях охлаждения, характерных для кристаллизации слитков и сварных швов (десятки и сотни град/мин), концентрация примеси в центральных участках дендритов остается практически постоянной и соответствует равновесной. В то же время интенсификация охлаждения расплава вызывает повышение концентрации примеси на междендритных границах.

Развитию дендритной (ячеистой) ликвации соответствует перитектическое превращение [195]



В неравновесных условиях, вследствие торможения диффузионных процессов, перитектическое превращение развивается в интервале температур, указанных в [159, 163], и характеризуется рядом особенностей. Во-первых, диффузия примеси осуществляется через объем второй фазы (γ_{Fe}), окружающей первую (δ_{Fe}) [159, 163]. Благодаря этому тормозится процесс превращения [159, 163]. Во-вторых, если растворимость примеси во второй фазе (γ_{Fe}) будет меньше, чем в первой (δ_{Fe}), то должно происходить дальнейшее накопление примеси в жидкой фазе (L_{Fe}). Данные, характеризующие растворимость S, P, C, Si и Mn в $\delta(\alpha)$ и γ -железе, приведены в табл. 1.2. В третьих, такое превращение не изменяет ориентацию первичных кристаллов (дендритов, ячеек) [79].

Таблица 1.2

Растворимость в железе примесных и легирующих элементов

Растворитель	Примесный элемент	Предельная растворимость примеси в растворителе, %	Источник информации
δ – железо	S	0,18; 0,31	[25, 135, 195]
γ – железо		0,05; 0,09	
α – железо	P	2,8	[25, 195]
γ – железо		0,2 – 0,3; 0,24	
δ – железо	C	0,1; 0,11	
γ – железо		2,0; 2,04	[9, 36, 159]
α – железо	Si	14,4	
γ – железо		2,1	[25]
δ – железо	Mn	9,6	[25, 170]
γ – железо		Не ограничена	

Помимо ликвации по границам дендритов (ячеек), может развиваться микроликвация, обусловленная встречным ростом кристаллов. Она образуется при объединении примыкающих к кристаллам слоев жидкости. В результате этого концентрация примеси в зоне срастания может значительно повышаться [29, 79, 158]. По данным микрорентгеноспектрального и радиографического анализов [79, 82, 106] концентрация примеси в участках зоны срастания не отличается от таковой в пограничных зонах ячеек или междуосных пространствах дендритов.

В кристаллизующихся системах может наблюдаться слоистость или полосчатость распределения примесей, возникновение которой объясняют флуктуациями скорости перемещения фронта кристаллизации, изменениями ширины диффузационного слоя и колебаниями эффективного коэффициента распределения примеси [79, 159, 163].

Наряду с рассмотренными видами концентрационной неоднородности наблюдаются изменения состава, появляющиеся в макроскопических масштабах (зональная ликвация). Различают три разновидности зональной ликвации – нормальную, обратную и по плотности [77, 158, 172]. Первая связана с накоплением примеси в расплаве по мере развития процесса кристаллизации [159]. Вторая – с выдавливанием жидкости, обогащенной примесями в направлении охлаждающей поверхности, вызванным развитием усадочных процессов [9, 158, 163, 172].

Третья – перемещением вверх или вниз обогащенного расплава или отдельных кристаллов, зародившихся перед фронтом кристаллизации [163].

1.2. ОСОБЕННОСТИ ПЕРВИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СВАРНОГО ШВА

Наряду с рассмотренными выше общими закономерностями первичная кристаллизация сварочной ванны имеет ряд специфических особенностей.

Установившийся процесс воздействия движущегося высокотемпературного источника нагрева (сварочной дуги) на проплавляемый металл приводит к образованию сварочной ванны (рис. 1.3). В ней одновременно совмещены процессы плавления, металлургической обработки, легирования, переноса вещества и кристаллизации [72, 151]. Объемы металла относительно малы и значительно перегреты по сравнению с температурой начала кристаллизации [39, 113, 115, 126].

Температурное поле сварочной ванны и примыкающего к ней основного металла неоднородно [39, 115, 133] и характеризуется высокими температурными градиентами [44]. Сварочную ванну условно разделяют на два участка – плавления и кристаллизации [42, 44, 164]. Первый, соответствующий преобладанию подвода тепла, схематично представлен участком $\hat{a}\hat{a}'(\hat{a}''')$ на изотерме $T = T_L$ (рис. 1.3). Второй, где преобладает теплоотвод, соответствует участку $\hat{a}\hat{a}'(\hat{a}'')$ на той же изотерме.

В точках \hat{a} , \hat{a}' , \hat{a}''' , лежащих на указанных профилях границы раздела фаз, скорости подвода и отвода тепла одинаковы.

Равенство тепловых потоков в зоне указанных точек приводит к остановке границы раздела фаз. Время остановки, вычисленное автором [97] по схеме точечного источника нагрева применительно к условиям ручной дуговой сварки, составляет 0,1–0,4 с. Взаимодействие между фазами различного состава в течение указанного промежутка времени приводит к диффузионному выравниванию концентрации элементов в зоне контакта [67, 80, 97].

Развитие первичных кристаллов металла шва, состоящих из блоков одинаково ориентированных ячеек или дендритов [49, 167], начинается от оплавленных источником нагрева зерен основного металла [5, 11, 96, 151], т.е. носит эпитаксиальный характер [198]. Зависимость размеров первичных крис-

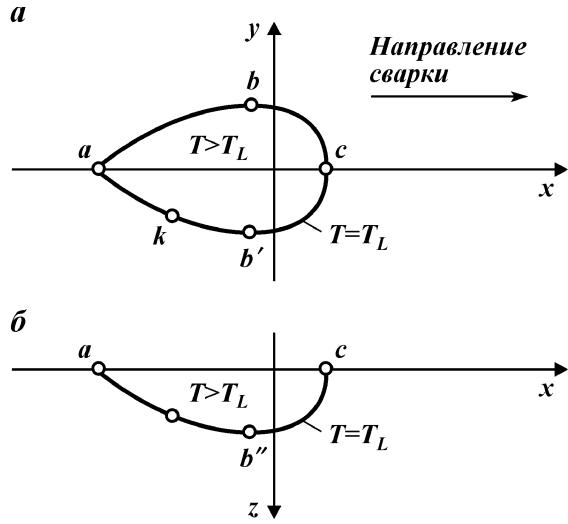


Рис. 1.3. Профиль сварочной ванны:
а – в горизонтальной плоскости, б – в вертикальной плоскости

таллов металла шва от размеров оплавленных зерен особенно четко проявляется в случае одинакового их химического состава [49, 151]. При этом между ними существует преемственность кристаллографического характера [162, 198], приводящая к первоначальному развитию кристаллитов в отличающихся направлениях [49]. Оплавленные зерна основного металла играют роль центров кристаллизации [11, 162].

Одновременный нагрев передней части сварочной ванны перемещающимся источником нагрева и охлаждение хвостовой ее части со стороны закристаллизованного металла приводит к реализации пропорциональной зависимости скорости кристаллизации от скорости сварки, которая выражается уравнением [164]

$$v_k = v_{cb} \cos \alpha, \quad (1.8)$$

где v_{cb} – скорость линейного перемещения источника нагрева; α – угол между направлением роста кристалла в каждый определенный момент кристаллизации и направлением перемещения источника тепла.

Согласно (1.8) следует, что максимальные значения скорости кристаллизации реализуются в центральных участках сварочной ванны (рис. 1.2, точка а), а минимальные – в периферийных (см. рис. 1.2, точки а̄, а', а'').

Перемещение источника нагрева, например, в направлении \mathbf{x} приводит к нарушению симметрии температурного поля, благодаря этому в головной части сварочной ванны и примыкающем к ней твердом металле реализуются максимальные температурные градиенты, а в хвостовой – минимальные [39, 115, 150]. Указанные изменения температурного поля показаны схематично на рис. 1.3.

При неизменном характере распределения примеси перед всеми точками фронта кристаллизации должно оставаться одинаковым и распределение равновесной температуры начала кристаллизации. В этих условиях наибольший уровень концентрационного переохлаждения достигается в расплаве перед точкой a [122, 124, 125, 162], а минимальный – перед \hat{a} [124, 125, 159]. Изображенная концентрация описывается аналитически неравенством [49, 157]

$$\frac{G}{v_{cb} \cos \alpha} < \frac{mC_0(1-k_0)}{Dk_0}. \quad (1.9)$$

В соответствии с изменениями величины (ширины зоны) концентрационного переохлаждения перед различными точками фронта кристаллизации должны изменяться как морфология фронта кристаллизации (плоский или ступенчатый), так и форма кристаллитов (ячеистая, дендритная) [198].

Поскольку первичные кристаллиты развиваются в направлении, обратном максимальному теплоотводу, т.е. перпендикулярно мгновенному положению фронта кристаллизации [29, 164], то изменение кривизны последнего должно привести к дальнейшему развитию кристаллита в направлении, отличном от первоначального [126]. Траектории развития кристаллитов от зоны сплавления (точки $\hat{a}, \hat{a}', \hat{a}''$) к центру шва показаны стрелками на рис. 1.4. Развитие кристаллитов, показанное на рис. 1.4, а, \hat{a} , характерно для относительно малых скоростей сварки (кристаллизации). Как показали авторы работы [126], при увеличении скорости сварки характер развития первичных кристаллов изменяется последовательно от показанного на рис. 1.4, а, \hat{a} к показанному на рис. 1.4, \hat{a}' , \hat{a}'' .

Поскольку увеличение скорости сварки, при прочих равных условиях, приводит к дальнейшему росту градиента температур в головной части сварочной ванны и уменьшению – в хвостовой [150], то уровень концентрационного переохлаждения расплава должен возрастать перед фронтом кристаллизации, особенно перед точкой a , и уменьшаться перед $\hat{a}, \hat{a}', \hat{a}''$ (см. рис. 1.4). Необходимо отметить, что аналогичным образом из-

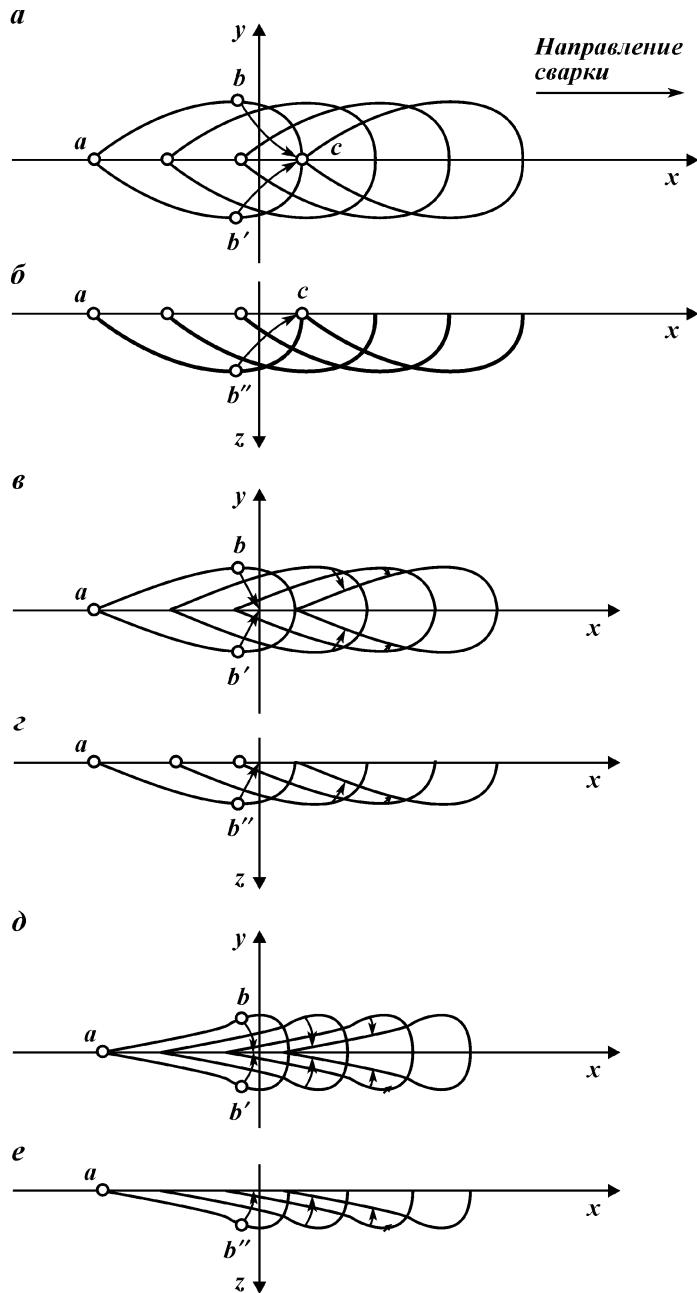


Рис. 1.4. Влияние скорости сварки на характер роста первичных кристаллитов:
а, \hat{a} , \ddot{a} – в горизонтальной плоскости; \acute{a} , \grave{a} , \dot{a} – в вертикальной плоскости

меняется концентрационное переохлаждение перед каждым из множества кристаллитов по мере их развития от зоны сплавления к центру шва. Указанным изменениям концентрационного переохлаждения способствует то обстоятельство, что наиболее интенсивная концентрация реализуется в расплаве у боковых кромок, а минимальная – в хвостовой части сварочной ванны, причем она быстро затухает с увеличением скорости сварки [177].

Повышение уровня концентрационного переохлаждения стимулирует прорастание в глубь расплава, что, в свою очередь, способствует развитию дендритной ликвации элементов, снижающих температуру плавления сплава [49, 128, 144, 198].

Возвращаясь к уравнению (1.8), отметим, что оно характеризует лишь среднюю линейную скорость роста первичных кристаллов в зависимости от их положения на фронте кристаллизации. В реальных условиях скорость кристаллизации изменяется не так монотонно, как это следует из указанного уравнения. Например, кратковременные нарушения монотонности могут быть вызваны изменениями эффективной тепловой мощности дуги [177], связанными с характером переноса электродного металла через дуговой промежуток или наложением на дугу импульсов тока [116], периодичным поступлением перегретого металла в хвостовую часть сварной ванны [1, 17], выделением скрытой теплоты кристаллизации [67, 96, 115, 126].

При больших скоростях охлаждения сварочной ванны, когда в расплаве перед границей раздела фаз существует значительный по величине температурный градиент, интенсивное выделение теплоты кристаллизации приводит к нарушениям теплового баланса и остановкам фронта кристаллизации [67]. Это явление вызывает слоистую концентрационную неоднородность сварных швов, особенно сильно проявляющуюся при кристаллизации сварочных ванн малых размеров [17, 68, 80]. В случае ванн больших размеров такая неоднородность проявляется в меньшей степени и возникает лишь у зоны сплавления [17, 67]. Авторы работ [67, 80, 97] отмечают сходство в образовании слоистой неоднородности сварных швов и развитии неоднородности в зоне сплавления.

Помимо уже рассмотренных видов химической неоднородности реализуется и зональная неоднородность, проявляю-

щаяся в повышении концентрации элементов в центральной верхней части сварных швов [81, 151, 157]. Зональная ликвация в металле шва значительно меньше выражена, чем дендритная и слоистая [151], иногда ее вовсе нельзя обнаружить [17].

1.3. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛА ШВА НА ЕГО ХИМИЧЕСКУЮ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЬ И ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ

Сварные швы на трубных (низкоуглеродистых и низколегированных) сталях являются многокомпонентными системами, состоящими из многих легирующих и примесных элементов. В процессе кристаллизации таких систем перераспределение каждого элемента зависит от концентрации и природы других [69].

Взаимодействие между собой элементов, обогащающих расплав, в процессе снижения температуры вызывает дифференциацию расплава, проявляющуюся в образовании оксидов, карбидов, сульфидов, нитридов и более сложных соединений [103]. Эти соединения (преимущественно сульфиды) располагаются в закристаллизовавшемся металле по границам кристаллитов [81, 82].

Как известно, наиболее опасной примесью в стали является сера [48]. Она интенсивно ликвирует в расплав, находящийся на границах и стыках первичных кристаллитов, значительно расширяя температурный интервал кристаллизации стали [146]. По мере снижения температуры в объемах расплава, обогащенных серой, образуются легкоплавкие сульфиды, наличие которых является одной из основных предпосылок образования кристаллизационных трещин в сварных швах [103, 129]. В связи с изложенным важно рассмотреть, какое влияние на перераспределение (ликвацию) серы и образование сульфидов оказывают другие элементы, а также в какой мере они способны компенсировать ее влияние.

Повышение в металле шва концентрации углерода приводит к усилению дендритной ликвации серы [83, 107, 195]. Это обусловлено развитием перитектического превращения, благодаря которому сокращается растворимость серы в образующейся твердой фазе [161, 195], а также расширением области твердожидкого состояния кристаллизующегося металла [145].

Углерод способствует ликвации не только серы, но и фосфора, марганца, кремния [105, 106, 195]. Кроме того, сам углерод склонен к ликвации [104, 195]. Авторы работы [103] отмечают, что повышение содержания углерода в швах на низкоуглеродистых и низколегированных сталях способствует укрупнению и увеличению количества сульфидных включений; уменьшению содержания сульфида марганца в составе неметаллических включений; образованию сульфидных пленок и цепочек по границам первичных кристаллитов.

Кремний усиливает дендритную ликвацию серы и фосфора в структуре α -железа [4], чему способствует то обстоятельство, что он смешает влево перитектическую точку на равновесной диаграмме состояния Fe – C [160]. Раскисление сварочной ванны кремнием приводит к снижению концентрации кислорода и связыванию его в силикатные соединения, препятствует поглощению серы из расплава оксидными включениями. Благодаря этому расплав обогащается серой, которая на завершающем этапе кристаллизации металла выделяется в форме сульфидных цепочек и пленок, окаймляющих первичные кристаллиты [103], кроме того, способствует значительному снижению содержания сульфида марганца во включениях [103].

Как отмечают авторы работы [201], раскисление углеродом, кремнием и алюминием способствует накоплению серы в расплаве на стадии первичной кристаллизации. Эти данные коррелируют с результатами работы [171], в которой отмечен рост активности серы при увеличении в стали содержания указанных элементов-раскислителей.

Увеличение концентрации марганца снижает дендритную ликвацию серы, причем тем значительнее, чем выше в шве концентрация углерода [83, 108]. Марганец, обладая более высоким сродством к сере, чем железо [17, 193], способствует снижению активности [171] и более полному связыванию серы в сульфиды марганца [103, 160]. Образующийся в этом случае сернистый марганец или твердый раствор сернистого железа в сернистом марганце более тугоплавок, чем сульфид железа или эвтектика Fe – FeO – FeS [36]. Повышение в металле шва содержания марганца вызывает дробление сульфидных пленок на отдельные обособленные частицы [101, 102]. При содержании марганца в металле шва более 1,5 % он образует химическую неоднородность в пограничных участках кристаллитов [106].

Разобщение отдельных зерен пленками сульфидов является основной причиной повышения склонности стали к образова-

нию горячих трещин. Авторы работ [101, 134] отмечают, что сталь обладает более благоприятными свойствами в том случае, когда глобулы оксисульфидов беспорядочно размещены во всем объеме металла. Сульфидные прослойки в сварных швах на трубных стальных образуют сетку по границам первичных кристаллов. Они особенно четко наблюдаются в местах совпадения границ первичных и вторичных кристаллитов [94].

Механизм образования сульфидных включений в зависимости от содержания в металле шва серы и кислорода проанализирован в работе [134]. В табл. 1.3 (по данным работы [106]) показано влияние соотношения в шве концентраций кислорода и серы на форму образующихся сульфидных включений.

Увеличение скорости кристаллизации стали значительно повышает количество серы, содержащейся в твердом растворе, и снижает – связанное в сульфиды. При этом последовательно уменьшаются размеры сульфидов. Указанная взаимосвязь скорости кристаллизации с количеством серы, связанным в сульфиды, и размерами сульфидов свидетельствует о том, что они образуются только в процессе кристаллизации стали [38]. Повышение скорости охлаждения металла шва в температурном интервале кристаллизации приводит к измельчению столбчатых кристаллитов и утонению ликвационных прослоек между ними [69, 79].

Предварительный подогрев основного металла способствует развитию внутрекристаллитной неоднородности металла шва по сере и фосфору, тогда как интенсификация охлаждения сварочной ванны приводит к противоположному результату [81]. Благодаря понижению скорости охлаждения участков металла, удаленных от линии сплавления, в них наблюдается резко выраженная дендритная ликвация серы [17, 81]. В этих же зонах шва (центральная и верхняя) наблюдаются наиболее крупные сульфидные включения [104].

Таблица 1.3

Влияние серы и кислорода на морфологию сульфидов

Соотношение концентраций кислорода и серы в металле шва	Форма сульфидов, образующихся в металле шва
0,7	Пленочные
0,7 – 1,5	Шарообразные – при малой скорости сварки При большой скорости сварки, на периферии шва – шаровидные, а в центре шва – пленочные
1,5	Шаровидные

Для исследования химической неоднородности сварных швов применяются следующие методы: отпечатков по Бауману [172], металлографии [132], авторадиографии [108], контактной микрорентгенографии [85] и микрорентгеноспектральный [40, 69, 94]. Метод отпечатков по Бауману позволяет качественно оценить только макрораспределение серы. Металлографические – микрораспределение серы, фосфора и углерода. Количественно оценить уровень дендритной ликвации элементов можно с помощью авторадиографического метода, однако наибольшая локальность и точность количественного анализа концентрационной микroneоднородности обеспечивается применением микрорентгеноспектрального анализа, локального оптического эмиссионного анализа и электронно-микроскопической авторадиографии [7, 73].

Дендритная ликвация серы, фосфора и марганца в сварных швах на низкоуглеродистой стали исследовалась методами металлографии [4, 47] и авторадиографии [83, 104, 105]. Количественная информация о влиянии указанных элементов на дендритную ликвацию серы, фосфора и марганца была получена авторадиографическим методом применительно к швам, выполненным автоматической сваркой под флюсом [83, 104, 105]. Применительно к условиям кристаллизации сварных швов монтажных стыков трубопроводов, выполненных покрытыми электродами, такого рода исследования не проводились.

1.4. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ МЕТАЛЛА СВАРНЫХ ШВОВ

Согласно представлениям, развитым в работах [11, 49, 74, 75, 79, 91, 103, 117, 123, 125, 129, 145, 151], механизм образования кристаллизационных трещин в сварных швах на низкоуглеродистой и низколегированной сталью можно трактовать следующим образом.

В процессе первичной кристаллизации сварочной ванны, благодаря разделительной диффузии на границе раздела фаз и выравнивающей диффузии в жидком металле, объемы расплава, заключенные между кристаллитами (дендритами, ячейками), обогащаются примесными и легирующими элементами. Этому процессу способствуют фазовые превращения, например, перитектическое, а также изменения конфигурации гра-

ницы раздела фаз, проявляющиеся в увеличении протяженности выступов на фронте кристаллизации.

По мере снижения температуры и достижения определенного пересыщения в расплаве между кристаллитами образуются сульфиды, окиссульфиды или другие содержащие серу соединения, не растворимые в затвердевающем металле. Температура затвердевания расплава, обогащенного указанными соединениями, значительно ниже температуры равновесного солидуса металла исходного состава. В связи с этим температура реального (неравновесного) солидуса системы и ее температурный интервал кристаллизации зависят от состава межкристаллитных границ.

После образования каркаса первичных кристаллитов, между которыми еще остается некоторое количество жидкой фазы, развиваются усадочные процессы, приводящие к возникновению в металле шва растягивающих напряжений. С этого момента кристаллизация оставшейся жидкости сопровождается воздействием на каркас кристаллитов возрастающих во времени напряжений, которые деформируют систему. Скорость роста этих напряжений зависит от жесткости закрепления элементов конструкции, формы сварочной ванны, скорости сварки и других факторов.

Деформационная способность системы в интервале температур между образованием каркаса кристаллитов и реальным солидусом (в ТИХ) минимальна. Ее величина определяется формой и взаимной ориентацией кристаллитов, а также количеством и формой распределения между ними легкоплавкой составляющей. Она достигает наименьшего значения в случае крупных столбчатых кристаллитов, границы которых обогащены сульфидами цепочечной или пленочной формы. Если в указанном интервале температур деформация системы превысит ее деформационную способность, то произойдет межкристаллитное разрушение, развивающееся в микроскопический дефект, классифицируемый как кристаллизационная трещина. В металле шва такие дефекты возникают, как правило, по границам кристаллитов и ячеек, а также границам между элементами дендритов [49, 124, 198, 206]. Важную роль в образовании кристаллизационных трещин играет то обстоятельство, что сера и сульфиды, являясь поверхностно-активными веществами, благоприятствуют ослаблению межкристаллитных связей [83].

В соответствии с описанным механизмом, рассмотрим влияние химического состава металла шва на трещиностойкость в процессе кристаллизации.

Увеличение в шве концентрации серы снижает его стой-

кость против кристаллизационных трещин [48, 50, 151, 160, 202]. Образованию указанных дефектов способствует повышение микросегрегации серы [194]. Возрастание ее концентрации в швах на низкоуглеродистых сталях способствует накоплению и выделению сульфидной фазы по границам между первичными кристаллитами [151]. Чем больше в шве содержание серы, тем больше он должен содержать марганца для компенсации отрицательного влияния серы [160].

Фосфор при обычных его концентрациях в швах на низкоуглеродистой и низколегированной сталях (в пределах от 0,025 до 0,04 %) не оказывает влияния на стойкость металла шва против образования кристаллизационных трещин [103, 151]. Интересен тот факт, что в этом случае отсутствует внутrikристаллитная неоднородность металла шва по фосфору [81].

Кислород способствует повышению стойкости металла шва против образования кристаллизационных трещин [196], что связано с адсорбцией серы оксидами на ранних стадиях кристаллизации, предотвращающей образование сульфидов в форме пленок и цепочек [129, 131, 151]. Необходимо отметить, что различные окислы по-разному способны связывать серу. В случае окислов железа и марганца этот процесс развивается более эффективно, чем в случае глинозема и алюмосиликатов [103].

Увеличение концентрации углерода в сварных швах способствует образованию кристаллизационных трещин [202]. Как показали авторы работы [160], в случае жестко закрепленных угловых швов на низкоуглеродистой стали критическое содержание углерода, вызывающее образование горячих трещин, составляет 0,16–0,17 %. В зависимости от величины коэффициента формы шва оно может повышаться до 0,25 % [93], а за счет предварительного подогрева свариваемого металла – до 0,46–0,5 % [62, 151]. Указанное повышение критической концентрации углерода объясняется благоприятной ориентацией легкоплавких прослоек по отношению к главным растягивающим напряжениям [101] и снижением скорости охлаждения (деформирования) металла в температурном интервале хрупкости [62, 151].

Необходимо отметить, что исследованиями химической микронеоднородности не обнаружено корреляции между характером изменения дендритной ликвации серы и резким уменьшением стойкости сварных швов против образования кристаллизационных трещин в диапазоне критических концентраций углерода (более 0,16–0,17 %). По нашему мнению, это обусловлено недостаточной разрешающей способностью и точностью

авторадиографического метода анализа дендритной ликвации серы.

Марганец увеличивает стойкость металла шва против образования кристаллизационных трещин [48, 63, 151, 160, 202]. В наплавленном металле, содержащем 0,28–0,33 % углерода, положительное влияние марганца проявляется при увеличении его концентрации до 2,23 % [63], что объяснено дезориентацией и измельчением первичной структуры, образованием тугоплавких, равномерно распределенных по границам кристаллитов сульфидных и окисульфидных включений.

Кремний уменьшает стойкость швов против образования кристаллизационных трещин [48, 103, 151, 160]. Если его содержание более 0,35 %, в швах на низкоуглеродистой стали образуются кристаллизационные трещины [48]. Указанное влияние углерода, серы и кремния на стойкость металла шва против образования кристаллизационных трещин авторы работы [146] связывают с расширением температурного интервала кристаллизации и увеличением концентрации деформаций по границам между ячейками. Аналогичным образом объясняется увеличение трещиностойкости сварных швов, легированных марганцем и молибденом.

Титан повышает стойкость наплавленного металла против образования кристаллизационных трещин [64, 65], причем тем эффективнее, чем меньше в шве углерода [64]. Например, при содержании углерода 0,44–0,48 % образование кристаллизационных трещин полностью устраняется, если наплавленный металл легирован титаном до 0,5–1,1 % [65]. Положительное влияние этого элемента связывают с измельчением и дезориентацией первичной структуры, разрушением сульфидных пленок и образованием разобщенных тугоплавких сложных титанистых сульфидных фаз (сульфидов титана, карбосульфидов и др.), сравнительно равномерно распределенных по границам первичных кристаллов [65]. Авторы работы [76] отмечают, что легирование швов на низкоуглеродистой стали малыми добавками титана способствует уменьшению сегрегации серы и других примесей. При сварке низкоуглеродистой стали в среде CO₂ повышение в шве содержания титана (до 0,13 %) способствует образованию по границам первичных кристаллитов пленочных и цепочечных железомарганцевых сульфидов с титаном, приводящих к снижению стойкости металла шва против кристаллизационных трещин [155]. Вместе с тем отмечено, что дальнейшее легирование титаном приводит к повышению стойкости металла шва против кристаллизационных трещин.

Алюминий при его содержании до 0,016 % повышает стойкость металла шва против образования кристаллизационных трещин [58]. Положительное влияние алюминия объясняют благоприятным сочетанием размеров, формы, равномерности распределения образующихся неметаллических включений и измельчением первичной структуры металла шва. Дальнейшее легирование алюминием снижает стойкость металла шва против кристаллизационных трещин [154].

На основании сопоставления данных, приведенных в разделах 1.4 и 1.3, о влиянии углерода, кремния и марганца на дендритную ликвацию серы и стойкость металла шва против кристаллизационных трещин, можно констатировать наличие между ними обратной зависимости. Это обстоятельство свидетельствует о неразрывной связи трещиностойкости металла шва и ликвацией серы.

ВЫВОДЫ

1. Трещины в наплавленном металле сварных соединений на сталях трубного производства развиваются по границам кристаллов, ячеек и между элементами дендритов, т. е. в зонах накопления примесей, снижающих температуру реального солидуса металла.

2. Ликвационные процессы, предопределяющие химическую микронеоднородность и оказывающие значительное влияние на формирование структуры и на стойкость сварных швов против образования трещин, определяются:

величиной температурных градиентов в контактирующих фазах;

интенсивностью конвекции в объеме сварочной ванны;

природой и концентрацией примеси, а также полнотой протекания ее развивающей диффузии в контактирующих фазах;

протяженностью выступов на фронте кристаллизации.

Перечисленные факторы, в свою очередь, зависят от условий сварки, химического состава основного (проплавляемого) и присадочного металла.

3. Химическая микронеоднородность слитков и сварных швов, выполненных покрытыми электродами и автоматической сваркой под флюсом, исследована методами авторадиографии, металлографии и микрорентгеноспектрального анализа. Установлено, что микронеоднородность сварных швов на низкоуглеродистых и низколегированных сталях связана с ликвацией серы, кремния и марганца. С точки зрения образования крис-

таллизационных трещин наиболее опасна ликвация серы. Повышение концентрации углерода в сварочной ванне способствует ее дендритной ликвации, а повышение концентрации марганца, наоборот, препятствует этому процессу.

4. Систематические количественные данные о ликвационных процессах в сварочной ванне на низкоуглеродистых и низколегированных сталях в условиях, характерных для сварки покрытыми электродами, отсутствуют, что затрудняет поиск оптимального состава металла шва, при котором обеспечиваются наибольшая его химическая однородность и высокая трещиностойкость, и требует проведения дополнительных исследований.

Глава 2

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МЕТАЛЛА ШВА НА ЕГО ХИМИЧЕСКУЮ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЬ И ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ

Концентрационная неоднородность, оказывающая значительное влияние на трещиностойкость сварных швов [33], определяется химическим составом и условиями кристаллизации наплавленного металла. Оптимизация указанных факторов позволяет уменьшить химическую неоднородность и увеличить трещиностойкость сварных соединений. При монтажной сварке промысловых трубопроводов электродами с покрытием основного вида практический интерес представляет регулирование состава шва, а именно – содержания в нем углерода, марганца и кремния. Поиску оптимального содержания и соотношения указанных элементов и изысканию способов их получения посвящена настоящая глава.

2.1. ВЫБОР И ПОДГОТОВКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования дендритной ликвации серы, кремния и марганца выполняли применительно к сварным швам на низкоуглеродистых (сталь 10 и 20) и низколегированных (О9Г2С, 17Г1С) сталях, широко используемых для изготовления трубного проката нефтегазового назначения. Различные концентрации элементов в сварных швах достигались за счет изменения состава основного и электродного металла. Составы пластин и валиков, наплавленных экспериментальными электродами и используемых для получения объекта исследований, указаны в табл. 2.1 и 2.3.

Швы заданного химического состава получали комбинированием соответствующих пластин и электродов. Использовались пластины толщиной 10–14 мм и электроды диаметром 4 мм с

Т а б л и ц а 2.1
Химический состав пластин

Номер пластины	Содержание в пластине, %				
	C	S	P	Mn	Si
1	0,15	0,022	0,017	0,55	0,24
2	0,34	0,022	0,020	0,65	0,20
3	0,45	0,026	0,024	0,61	0,22
4	0,28	0,060	0,025	0,69	0,25
5	0,16	0,023	0,020	0,65	0,11

коэффициентом массы покрытия $K_{\text{м.п}} = 45 \%$. Для изготовления опытных электродов в качестве базового использовали покрытие электродов марки АНО – 26 [70], в шихте которых варировали содержание ферросилиция (марка ФС – 15 гс) и ферромарганца (марка ФМн 1,0А) в интервале 2–10 % каждого, а также графитом – 1,5–6 %. Химический состав проволок, специально выплавленных в экспериментальном цехе Института электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины и используемых для изготовления покрытых электродов, приведен в табл. 2.2. Наплавку осуществляли постоянным током обратной полярности от выпрямителя модели ВДУ – 504. Режимы наплавки оставались неизменными и составляли: $I_{\text{cb}} = 180 \text{ A}$, $U_d = 22...23 \text{ V}$, $v_{\text{cb}} = 4,5 \text{ mm/s}$. Выбор такого режима сварки опытными электродами с основным видом покрытия обусловлен тем, что для изменения в широких пределах состава шва необходимо существенно корректировать состав покрытия, что могло повлечь за собой изменение напряжения дуги, условий кристаллизации сварочной ванны и нарушение формирования металла шва. Так, при повышенной концентрации кремния в металле шва возможно образование пор и свищей. Использование в опытных покрытиях в качестве компенсирующей добавки железного порошка обеспечило стабильность условий эксперимента.

Для получения переменного содержания водорода в наплавке опытным путем регулировали режим термообработки электродов и ее количество, а также в покрытии использовали синтетическую слюду вместо слюды – мусковит. Для получения низкого содержания серы в наплавленном металле использовали сварочную проволоку марки Св-08АА ($S \leq 0,016 \%$) с тщательно очищенной от окалины, масел, ржавчины и просушенной поверхностью, а также соответствующим образом готовили поверхность пластин.

Из полученных швов вырезали шлифы, образец для спект-

Т а б л и ц а 2.2
Химический состав опытных проволок

Номер проволоки	Содержание в металле, %				
	Mn	Si	C	S	P
1	0,52	0,34	0,035	0,018	0,012
2	1,47	0,31	0,040	0,016	0,013
3	2,25	0,37	0,036	0,019	0,014
4	0,84	0,30	0,044	0,033	0,012
5	0,30	0,33	0,039	0,062	0,012
6	1,62	0,11	0,033	0,017	0,013

Т а б л и ц а 2.3
Химические составы исследуемых швов

Номер пластины	Номер проволоки	Номер шлифа или шва	Содержание в металле шва, %				
			C	Mn	Si	S	P
1	1	1	0,080	0,5–0,6	0,11–0,19	0,022–0,031	0,011–0,022
2	1	2	0,011				
3	1	3	0,015				
1	Св-08	4	0,220				
1	2	5	0,080	0,95–1,0	0,21–0,29	0,022–0,031	0,011–0,022
2	2	6	0,013				
3	2	7	0,018				
2	Св-08	8	0,028				
1	3	9	0,06	1,51–1,62	0,20–0,32	0,022–0,032	0,012–0,023
2	3	10	0,10				
3	3	11	0,22				
2	Св-08	12	0,37				
5	1	13	0,080	0,62–0,71	0,086–0,720	0,021–0,031	0,011–0,021
2	Св-08А	14	0,111	0,9–1,1	0,072–0,720	0,021–0,031	0,011–0,021
3	6	15	0,180				
3	Св-08АА	16	0,220				
4	4	17	0,10	0,61–0,71	0,11–0,21	0,048	0,01–0,02
4	5	18	0,12	1,1	0,21	0,074	0,011
4	2	19	0,13	1,45	0,22	0,044	0,011
4	3	20	0,10			0,046	

рального анализа и отбирали пробы металла для химического анализа. Химические составы швов, на которых выполнялись исследования микрораспределения серы, кремния и марганца, приведены в табл. 2.3.

Во всех швах содержание газов было одинаковым и колебалось в диапазонах: кислород – 0,011–0,019 %; азот – 0,012–0,016 %; водород – 1,5–2,5 см³/100 г.

2.2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТИ МЕТАЛЛА ШВА

В настоящей работе анализ дендритной ликвации элементов (серы, кремния, марганца) производили с помощью сканирующего электронного микроскопа марки JSM-3SCF фирмы “Jeol” (Япония), оснащенного приставкой для микрорентгеноспектрального анализа. Исследуемые шлифы предварительно подвергали травлению на первичную структуру по методике, изложенной в работе [132].

На первом этапе по полученному на экране микроскопа изображению первичной структуры выбирали участки для анализа. На рис. 2.1 и 2.2 соответственно показано схематически положение на шлифе анализируемого участка и его увеличенное изображение, получаемое на экране микроскопа.

В отличие от методики, изложенной в работе [69], анализируемый участок не отмечали реперными точками и не сошлифовывали омедненный слой металла. Как показали замеры интенсивностей характеристического рентгеновского излучения серы, кремния и марганца на соответствующих участках (омедненный и не омедненный), это не приводило к существенному искажению полученных результатов. Результаты очночных экспериментов, приведенные в табл. 2.4, свидетельствуют о том, что погрешность определения, вызванная травлением шлифа, не превышает 5 %.

Столь низкий уровень погрешности, по-видимому, обусловлен тем, что факторы ослабления слоем меди электронов, флюоресцентного возбуждения медью и экранирования излучения анализируемого элемента реализуются в равной степени как при совмещении зонда с дендритами, так и с их границами, и их влияние частично взаимно компенсируется.

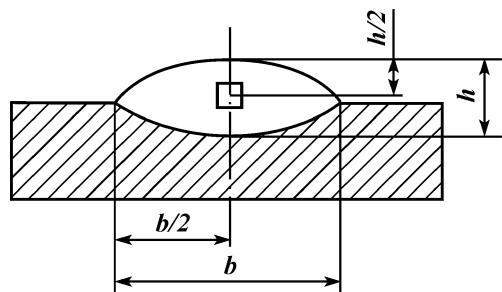
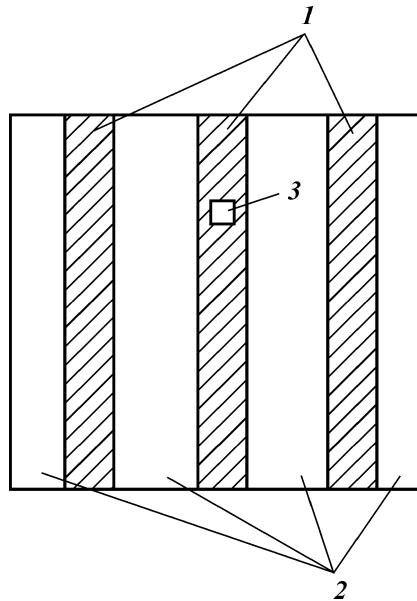


Рис. 2.1. Положение на шлифе анализируемого участка

Рис. 2.2. Схематичное изображение участка, получаемого на экране микроскопа:
 1 – междендритные границы; 2 – дендриты; 3 – участок сканирования



Необходимо отметить, что результаты, полученные при оценке погрешности анализа микрораспределения серы, можно распространить и на кремний, поскольку атомные номера указанных элементов близки.

На следующем этапе производили настройку кристалла-анализатора на линию K_{α} . Последующая корректировка положения кристалла-анализатора производилась при совмещении микрозонда с неметаллическими включениями, содержащимися на поверхности анализируемого шлифа. Предварительно отыскивали такие включения, в которых содержание указанных

Т а б л и ц а 2.4

Влияние предварительного травления шлифа на погрешность определения дендритной ликвации элементов

Состояние анализируемого шлифа	Время травления шлифа в омедняющем реактиве, с	$K_{\text{л}}^S$	Погрешность определения величины $K_{\text{л}}^S, \%$	$K_{\text{л}}^{\text{Mn}}$	Погрешность определения величины $K_{\text{л}}^{\text{Mn}}, \%$
После полирования	–	4,20	0,0	1,22	0,0
После травления на первичную структуру	2 4 5	4,35 4,40 4,45	3,6 4,8 5,9	1,26 1,28 1,28	3,3 4,9 4,9

элементов значительно превышало их концентрацию в металлической матрице.

Дендритную ликвацию элементов определяли, проведя 30–40 измерений интенсивности их характеристического рентгеновского излучения от дендритов и междендритных границ. При этом область сканирования микрозонда ограничивалась поперечными размерами границ и оставалась практически неизменной – 4×8 мкм. Время счета импульсов характеристического рентгеновского излучения на каждом участке сканирования составляло 40 с. На завершающем этапе измеряли фоновую интенсивность характеристического рентгеновского излучения элемента. Условия этих измерений отличались от предыдущих только тем, что перед их осуществлением смещали кристалл-анализатор от положения, соответствующего максимуму интенсивности характеристической линии. Полученные результаты обрабатывали с помощью следующих соотношений:

$$I_{\text{т.д.}}^3 = I_{\text{т.д.ср}}^3 - I_{\phi\text{.ср}}^3, \quad (2.1)$$

где $I_{\text{т.д.}}^3$ – интенсивность характеристического рентгеновского излучения элемента, соответствующая его средней концентрации в теле дендритов; $I_{\text{т.д.ср}}^3$ – зарегистрированное среднее значение интенсивности характеристического рентгеновского излучения элемента от дендритов; $I_{\phi\text{.ср}}^3$ – зарегистрированное среднее значение интенсивности фонового рентгеновского излучения элемента;

$$I_{\text{г.д.}}^3 = I_{\text{г.д.ср}}^3 - I_{\phi\text{.ср}}^3, \quad (2.2)$$

где $I_{\text{г.д.}}^3$ – интенсивность характеристического рентгеновского излучения элемента, соответствующая его средней концентрации на междендритных границах; $I_{\text{г.д.ср}}^3$ – зарегистрированное среднее значение интенсивности характеристического рентгеновского излучения элемента от междендритных границ;

$$K_{\text{л.}}^3 = I_{\text{г.д.}}^3 / I_{\text{т.д.}}^3, \quad (2.3)$$

где $K_{\text{л.}}^3$ – коэффициент ликвации элемента.

Необходимо отметить, что при определении коэффициентов ликвации серы, кремния и марганца не учитывались значения интенсивностей, зарегистрированные при совмещении участков сканирования микрозонда с неметаллическими включениями.

Статистическую обработку результатов микроанализа осуществляли с помощью соотношения [143]

$$\delta_{\text{л}}^{\text{д}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta K_{\text{л}i})^2}{n}}, \quad (2.4)$$

где $\delta_{\text{л}}^{\text{д}}$ – дисперсия частных значений коэффициента дендритной ликвации элемента от среднего, определяемого из соотношения (2.3).

Как было показано выше, в расплавленном металле сварочной ванны перед разными точками фронта кристаллизации реализуются различные уровни концентрационного переохлаждения. В соответствии с этим пограничные участки первичных кристаллов (дендритов, ячеек) должны в разной степени обогащаться примесными элементами. Соблюдение постоянного положения анализируемого участка на исследуемых шлифах позволило при прочих равных условиях проследить влияние химического состава металла шва на уровень дендритной ликвации элементов и исключать влияние других факторов.

2.3. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ШВА НА ДЕНДРИТНУЮ ЛИКВАЦИЮ СЕРЫ

При исследовании влияния углерода и марганца на дендритную ликвацию серы использовали шлифы № 1–12. В этих шлифах последовательно изменялась концентрация углерода (от 0,05 до 0,37 %) и марганца (от 0,5 до 1,62 %). Результаты микрорентгеноспектрального анализа распределения серы на этой группе шлифов обобщены на рис. 2.3.

Согласно приведенным данным, при доперитектических концентрациях углерода в металле шва (<0,1 %) дендритная ликвация серы незначительна. Это связано с кристаллизацией стали в форме δ -железа, предельная растворимость серы в котором достаточно высока (0,18 %). Повышение концентрации углерода в кристаллизующемся металле (до 0,1 %) сопровождается расширением температурного интервала кристаллизации и увеличением протяженности выступов на фронте кристаллизации. Указанные изменения способствуют болееному протеканию разделительной диффузии на границе раздела фаз и выравнивающей диффузии в расплаве между первичными кристаллитами (дендритами). Кроме того, углерод, увеличивая активность серы, снижает ее растворимость в твердом

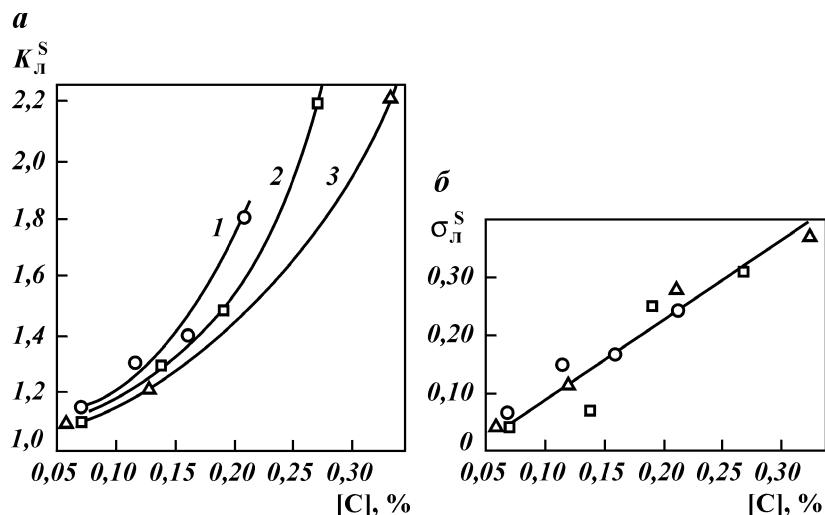


Рис. 2.3. Влияние углерода и марганца на дендритную ликвацию серы (а) и дисперсию расчетных значений коэффициента ее дендритной ликвации (б). Содержание марганца, %: 1 – 0,6 – 0,7%; 2 – 0,9 – 1,0%; 3 – 1,5 – 1,6%

растворе. В совокупности перечисленные факторы способствуют накоплению серы по границам первичных кристаллов, что и проявляется в повышении уровня ее ликвации.

В перитектическом диапазоне увеличение концентрации углерода в металле шва приводит к резкому повышению уровня ликвации серы. Особенно отчетливо это проявляется, начиная с концентрации углерода 0,15–0,16 %. В этом случае, кроме уже перечисленных факторов, повышению уровня дендритной ликвации серы способствует перитектическое превращение, приводящее к образованию γ -железа. Как известно, предельная растворимость серы в γ -железе составляет 0,05 %, т.е. в 3 раза меньше, чем в δ -железе. Чем больше в кристаллизующем металле концентрация углерода, тем выше доля γ -железа. Это обстоятельство способствует дальнейшему накоплению серы в расплаве на междендритных границах.

Повышение в металле шва содержания марганца способствует уменьшению дендритной ликвации серы, причем тем существеннее, чем больше в шве концентрация углерода. Положительное влияние марганца объясняется тем, что он, во-первых, являясь элементом аустенитизатором, способствует смещению перитектического превращения на равновесной диаграмме состояния Fe – C в направлении более высоких концен-

траций углерода; во-вторых, вызывая измельчение структуры, способствует рассредоточению серы; в-третьих, уменьшает активность серы и повышает ее растворимость в твердом растворе; в-четвертых, имеет высокое сродство к сере, благодаря чему происходит связывание серы в неметаллических сульфидных включениях, сопровождающееся одновременным уменьшением ее концентрации в жидком металле.

Влияние кремния на дендритную ликвацию серы исследовалось на шлифах № 1, 7, 13–16. В этой группе шлифов концентрация кремния изменялась от 0,074 до 0,72 % на двух различных уровнях концентрации марганца и углерода. Результаты приведены на рис. 2.4.

Повышение в металле шва концентрации кремния усиливает дендритную ликвацию серы, причем это проявляется значительно при более высокой концентрации углерода в металле шва. Указанное влияние кремния можно объяснить следующими причинами. Являясь элементом-ферритизатором, кремний способствует смещению перитектического превращения на равновесной диаграмме состояния Fe – С в область меньших концентраций углерода. Благодаря этому в процессе первичной кристаллизации растет доля α -железа. Одновременно кремний повышает активность серы, уменьшая ее растворимость в твердом растворе. Поскольку сродство кремния к кислороду выше, чем у железа и марганца, то он образует оксиды, которые в меньшей степени способны связывать серу, чем окислы железа и марганца. Этому способствует также то обстоятельство, что кремний обладает меньшим сродством к сере, чем марганец и железо. В совокупности указанные факторы вызывают накопление серы в расплаве и приводят к повышению уровня дендритной ликвации.

Взаимосвязь между концентрацией серы в металле шва и уровнем ее дендритной ликвации исследовалась на шлифах

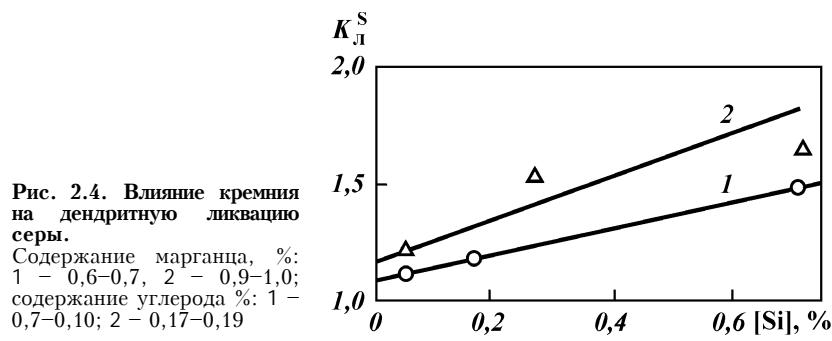


Рис. 2.4. Влияние кремния на дендритную ликвацию серы.

Содержание марганца, %:
1 – 0,6–0,7, 2 – 0,9–1,0;
содержание углерода %: 1 – 0,7–0,10; 2 – 0,17–0,19

№ 2, 6, 10 и 17–20. Результаты микроанализа этой группы шлифов представлены на рис. 2.5.

Подобно кремнию и фосфору, сера является элементом-ферритизатором, т.е. уменьшает область устойчивости аустенита [12]. Это обстоятельство должно способствовать смешению перитектического превращения в область меньших концентраций углерода (на равновесной диаграмме состояние Fe – C) и соответственно накоплению серы на межкристаллитных границах. Повышение концентрации серы в стали приводит к расширению температурного интервала кристаллизации и увеличению продолжительности кристаллической фазы затвердевания межкристаллической прослойки, что также способствует накоплению серы в расплавленном металле.

Необходимо отметить, что обогащение серой расплава между дендритами, вызванное ее ликвацией, приводит к образованию сульфидных включений. Результаты исследований свидетельствуют о том, что увеличение дендритной ликвации серы способствует возрастанию количества сульфидных включений на границах между дендритами.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что для обеспечения минимального уровня дендритной ликвации серы в металле шва следует увеличивать в нем концентрацию марганца, уменьшать содержание углерода (менее 0,16–0,17 %), кремния (до 0,10–0,20 %) и серы. Учитывая результаты работ [47, 106] и данные собственных исследований, приходим к выводу, что концентрация марганца в шве должна быть ограничена 1,2–1,5 %.

Рассмотрим возможные пути осуществления указанных рекомендаций. Как известно, при сварке электродами с покрытием основного вида раскисление – легирование металла шва

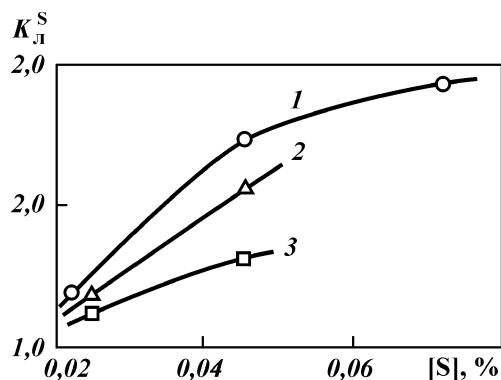


Рис. 2.5. Влияние серы на дендритную ликвацию серы.
Содержание марганца, %:
1 – 0,6–0,7, 2 – 0,9–1,0,
3 – 1,5–1,6

осуществляется главным образом марганцем. В связи с этим повышение его концентрации в шве достигается пропорциональным увеличением количества ферромарганца в электродном покрытии. Согласно данным [118, 119, 120], повышение основности шлака или электродного покрытия способствует увеличению в шве концентрации марганца и одновременно снижает концентрацию кремния. Повышение основности шлака (за счет увеличения в его составе содержания CaO и MgO) и увеличение в сварочной ванне концентрации марганца способствует также десульфурации металла шва [86, 99]. Таким образом, повышение однородности микрораспределения серы в металле шва может быть достигнуто путем увеличения основности электродного покрытия (предпочтительно за счет использования карбонатов кальция и магния) и введения в его состав оптимального количества ферромарганца.

Возможные способы снижения концентрации углерода в металле шва рассмотрены в разделах 2.5 и 2.6.

2.4. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МЕТАЛЛА ШВА НА ДЕНДРИТНУЮ ЛИКВАЦИЮ КРЕМНИЯ И МАРГАНЦА

При исследовании влияния углерода и марганца на дендритную ликвацию кремния использовали шлифы № 1–11. Концентрация кремния в металле шва оставалась постоянной (0,11–0,32 %), а концентрация углерода и марганца изменялась соответственно в пределах от 0,05 до 0,28 % и от 0,5 до 1,62 %. Данные о микронеоднородности распределения кремния на этой группе шлифов приведены на рис. 2.6. Согласно приведенной зависимости, повышение в металле шва концентрации углерода и марганца препятствует дендритной ликвации кремния. По нашему мнению, такая взаимосвязь объясняется следующими причинами.

Повышение содержания марганца в расплавленной стали приводит к увеличению раскислительной способности кремния [101, 134]. В связи с этим должно интенсифицироваться взаимодействие кремния с кислородом в предкриSTALLизационный период, что благоприятствует обеднению расплава кремнием на стадии первичной кристаллизации.

Этому процессу в свою очередь способствует измельчение первичной структуры металла шва. Увеличение содержания углерода в стали, вызывающее расширение температурного интервала кристаллизации, способствует более полному взаи-

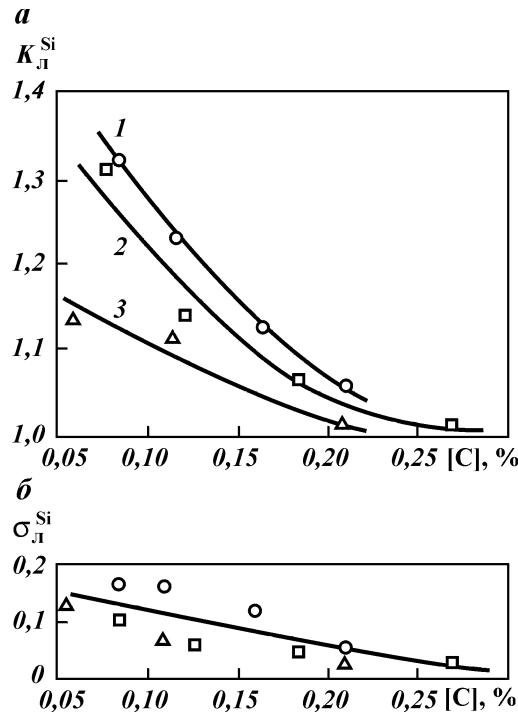


Рис. 2.6. Влияние углерода и марганца на дендритную ликвацию кремния (а) и дисперсию расчетных значений коэффициента его дендритной ликвации (б). Содержание марганца, %:
1 – 0,6–0,7, 2 – 0,9–1,0,
3 – 1,5–1,6

модействию кремния с кислородом на стадии первичной кристаллизации; благодаря этому он в меньшей степени накапливается на междендритных границах.

Взаимосвязь между концентрацией кремния в сварочной ванне и уровнем его дендритной ликвации исследовали на шлифах № 1, 7 и 13–16. Результаты исследований представлены на рис. 2.7. Повышение в металле шва концентрации кремния приводит к увеличению его раскислительной способности. Это способствует связыванию кремния в оксиды в предкриSTALLИЗАционный период и приводит к уменьшению его концентрации в расплаве на стадии первичной кристаллизации. В связи с указанными обстоятельствами и наблюдается снижение уровня дендритной ликвации кремния.

Влияние углерода и марганца на дендритную ликвацию марганца исследовалось на шлифах № 2, 4, 5–8 и 10–12. Содержание углерода и марганца в соответствующих швах изменилось в пределах от 0,11 до 0,37 % и от 0,5 до 1,62 %. Результаты исследований этой группы шлифов приведены на рис. 2.8.

Рис. 2.7. Влияние кремния на дендритную ликвацию кремния.

Содержание марганца, %:
1 – 0,6–0,7, 2 – 0,9–1,0;
содержание углерода, %:
1 – 0,07–0,10, 2 – 0,17–
0,19

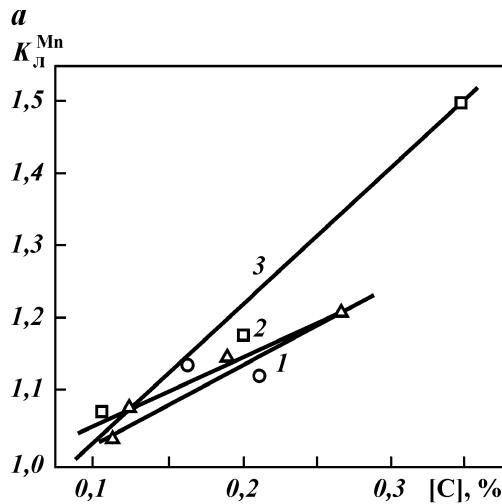
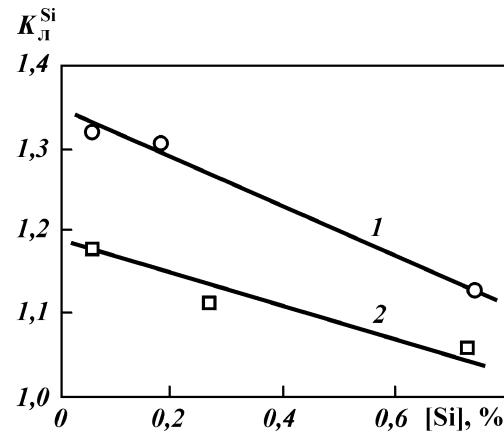
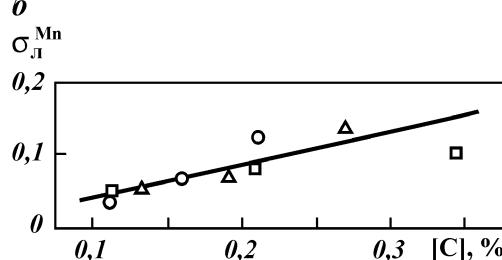


Рис. 2.8. Влияние углерода и марганца на дендритную ликвацию марганца (а) и дисперсию расчетных значений коэффициента его дендритной ликвации (б).

Содержание марганца, %:
1 – 0,6–0,7, 2 – 0,9–1,0,
3 – 1,5–1,6



Как было отмечено выше, повышение в шве концентрации марганца способствует увеличению раскислительной способности кремния. Взаимодействие кремния с кислородом приводит к обеднению расплавленного металла кремнием и обогащению – марганцем.

В связи с этим в расплаве на стадии первичной кристаллизации повышается концентрация марганца и растет уровень его дендритной ликвации. Повышение концентрации углерода в стали приводит к увеличению ее температурного интервала кристаллизации. Это обстоятельство благоприятствует развитию разделительной диффузии марганца на границе раздела фаз и его накоплению в расплаве между дендритами. В связи с изложенным, по мере увеличения углерода в металле шва увеличивается дендритная ликвация марганца.

Необходимо отметить хорошую корреляцию приведенных результатов по дендритной ликвации марганца с данными, полученными авторами работ [84, 107].

2.5. ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ СВАРКИ НА ХИМИЧЕСКУЮ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЬ И ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ СВАРНОГО ШВА

Учитывая, что скорость сварки может существенно влиять на формирование структуры и химическую неоднородность сварного шва при монтаже трубопроводов в условиях отрицательных температур воздуха, что характерно для нефтяных месторождений Западной Сибири, мы провели дополнительные исследования. При этом изучали влияние скорости сварки на трещиностойкость швов, выполненных на низколегированной стали 17Г1С.

В экспериментах использовали две разновидности электродов с покрытием основного вида: тонкопокрытые – не содержащие в покрытии железного порошка (Φ -1), и толстостенные – с большим количеством железного порошка в покрытии (Φ -2). В качестве базового состава покрытия использовали электроды марки АНО-26, толщину покрытия которых регулировали за счет введения железного порошка. Для электродов использовали сварочную проволоку марки Св-08А диаметром 5 мм; при этом диаметр покрытия электродов Φ -1 составлял 7,2 мм, а электродов Φ -2 – 9,6 мм.

Опытными электродами Φ -1 и Φ -2 производили наплавку на скоростях 2,5; 3,5 и 9,5 мм/с. Размер пластин, на которые

Таблица 2.5

Влияние скорости сварки на химический состав металла шва

Электрод	Скорость сварки, мм/с	Содержание в шве, %				
		Mn	Si	C	S	P
Φ -1	2,5	0,93	0,25	0,173	0,026	0,015
	3,5	0,94	0,26	0,185	0,027	0,020
	9,5	0,94	0,28	0,252	0,028	0,014
Φ -2	2,5	0,92	0,23	0,142	0,020	0,018
	3,5	0,85	0,26	0,167	0,022	0,024
	9,5	0,81	0,25	0,235	0,023	0,016

производили наплавку, составлял $250 \times 60 \times 12$ мм. Режим наплавки во всех опытах поддерживали постоянными: $I_{cb} = 270 - 280$ А; $U_d = 28 - 30$ В.

Из полученных наплавок вырезали шлифы, образцы для спектрального анализа и отбирали пробы металла для химического анализа. Составы исследуемых швов приведены в табл. 2.5.

Согласно данным, приведенным в табл. 2.5, видно, что по мере увеличения скорости сварки концентрация углерода в металле шва возрастает. Результаты планиметрирования соответствующих шлифов, приведенные на рис. 2.9, свидетельствуют о том, что указанные изменения концентрации углерода обусловлены уменьшением в шве доли наплавленного металла — величины (Δ), которую определяли из соотношения

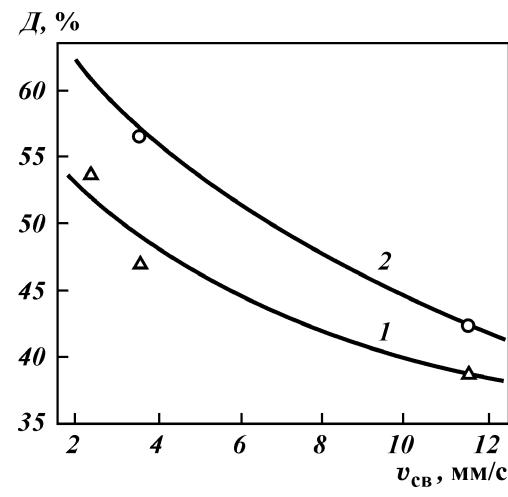


Рис. 2.9. Влияние скорости сварки на долю в шве наплавленного металла.
Электроды: 1 — Φ -1, 2 — Φ -2

$$D = \frac{S_h}{S_h + S_{np}} \times 100 \%,$$

где S_h – площадь поперечного сечения наплавленного металла; S_{np} – площадь поперечного сечения проплавленного металла.

Таким образом, при одинаковых скоростях сварки в швах, соответствующих электродам с большим содержанием железного порошка в покрытии (Ф-5), концентрация углерода меньше, а доля наплавленного металла больше, чем в случае универсальных электродов. Это различие сохраняется в широком интервале скоростей сварки.

Взаимосвязь между изменениями скорости сварки и трещиностойкостью швов определяли сваркой образцов из стали 17Г1С, размером 60×40×12 мм. Трещиностойкость металла в процессе кристаллизации сварного шва определяли на установке ЛТП1-6 по методике, описанной в работе [175]. Сваривались образцы из стали 17Г1С размером 60×40×12 мм того же состава и на одном и том же режиме. Мерой стойкости металла шва против образования трещин в процессе сварки пластин служила такая скорость деформирования сварного соединения (v_d), при которой хотя бы в одном из пяти испытанных швов появлялась трещина при условии, что ни в одном из пяти швов, испытанных при скорости деформирования на ступень ниже, трещина не возникала. Результаты испытания приведены на рис. 2.10.

Согласно рис. 2.10, величина критической скорости дефор-

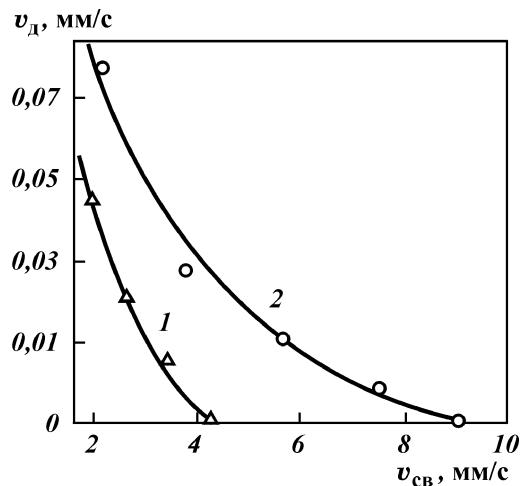


Рис. 2.10. Влияние скорости сварки на стойкость металла шва против образования кристаллизационных трещин.
Электроды: 1 – Ф-1, 2 – Ф-2

Таблица 2.6

**Влияние скорости сварки на дендритную ликвацию серы
в металле шва**

Электрод	Скорость сварки, мм/с	Коэффициент формы шва f	Содержание в шве углерода, %	Уровень дендритной ликвации серы K_l^S
Φ -1	2,5	10,0	0,179	1,35
	3,6	7,8	0,187	1,58
	11,6	5,3	0,250	2,02
Φ -2	2,5	9,9	0,140	1,05
	3,6	8,9	0,165	1,10
	11,6	5,6	0,230	1,80

мирования (v_d) металла шва изменяется обратно пропорционально увеличению скорости сварки. В условиях отсутствия принудительного деформирования ($v_d = 0$) кристаллизационные трещины в швах, выполненные электродами Φ -1, образуются при скорости сварки, равной 4,6–5,0 мм/с, тогда как в случае электродов Φ -2 их образование наблюдается при $v_{cb} = 9,3$ –10 мм/с.

Приведенные в табл. 2.6 результаты изучения микрораспределения серы в металле шва указанных электродов свидетельствуют о том, что увеличение скорости сварки способствует дендритной ликвации серы. Указанные изменения уровня ликвации серы вызваны повышением концентрации углерода, а также ростом концентрационного переохлаждения расплава в хвостовой части сварочной ванны. Как было показано выше, увеличение концентрационного переохлаждения расплава способствует увеличению протяженности выступов на фронте кристаллизации и обогащению пограничных участков между ними ликвирующими примесями.

Необходимо отметить, что увеличение скорости сварки вызывает уменьшение коэффициента формы шва f (см. в табл. 2.6). Это способствует неблагоприятной ориентации легкоплавких прослоек, расположенных на границах первичных кристаллитов (дендритов), по отношению к главным растягивающим напряжениям.

На основании полученных результатов взаимосвязь между скоростью сварки и трещиностойкостью металла шва можно объяснить следующим образом. По мере повышения скорости сварки в металле шва увеличивается доля основного металла и концентрация углерода. Это, в свою очередь, приводит к увеличению уровня дендритной ликвации серы, что, наряду со снижением коэффициента формы шва, способствует уменьшению трещиностойкости металла сварного шва.

2.6. ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛА ШВА ПРИ СВАРКЕ МОНТАЖНЫХ СТЫКОВ НЕПОВОРОТНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ В УСЛОВИЯХ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

В связи с суровыми климатическими и природно-геологическими условиями строительство промысловых трубопроводов, как правило, осуществляется в зимнее время, когда замерзают непроходимые и малопроходимые летом участки трассы. Выполнение сварочно-монтажных работ зимой имеет определенные особенности, связанные с погодно-климатическими условиями, влияющими как непосредственно на выполнение работ, так и на качество, работоспособность и надежность сварных трубопроводов.

Известно, что отрицательная температура окружающего воздуха влияет на скорость охлаждения сварочной ванны и металла зоны термического влияния (ЗТВ). С понижением температуры скорость охлаждения увеличивается, что приводит к ухудшению надежности монтажных стыков. Прежде всего, увеличение скорости кристаллизации сварочной ванны уменьшает ее объем. Так, уменьшение температуры от +20 до -50°C сокращает длительность пребывания сварочной ванны в жидкому состоянию примерно на 10 %. Это сказывается на процессе кристаллизации металла, так как отставание диффузионных процессов от кристаллизационных приводит к неравновесному структурному состоянию металла; при этом усиливаются процессы ликвации и сегрегации химических элементов, возрастают вероятность засорения сварного шва неметаллическими и шлаковыми включениями, не успевающими полностью выделяться в шлак, и образования пор, вызванных газами, в частности водородом. Увеличение скорости охлаждения сварного соединения может привести к образованию закалочных структур в ЗТВ, резко снижающих пластичность металла и повышающих склонность к хрупкому разрушению. Это особенно может проявляться при сварке низколегированных сталей повышенной и высокой прочности, а также среднелегированных сталей. При этом вероятность хрупкого разрушения тем больше, чем ниже температура окружающего воздуха. В этих условиях незначительный концентратор напряжений в шве или на линии сплавления имеет большую тенденцию к развитию, которое может привести к зарождению трещины и ее распространению вплоть до разрушения трубопровода.

При отрицательных температурах увеличивается вероятность образования в швах холодных трещин, что связано с увеличением концентрации водорода в наплавленном металле и в ЗТВ, а также с ростом скорости упругопластической деформации в температурном интервале хрупкости (ТИХ). К тому же повышенное содержание водорода в металле приводит к существенному снижению сопротивляемости этих зон сварного соединения, образованию холодных трещин.

Таким образом, процессы кристаллизации металла шва при сварке монтажных стыков неповоротных трубопроводов в трассовых условиях при низких температурах окружающей среды имеют большое значение в формировании структуры сварного соединения, влияющей на его механические и служебные свойства.

Поэтому изучение особенностей кристаллизации наплавленного металла при сварке в условиях низких температур является актуальным и требует проведения дополнительных исследований.

Особенности кристаллизации металла исследовали при наплавке однослойных швов электродами с покрытием основного вида (АНО-ТМ, Ø3 мм). Режим сварки: $I_{cv} = 120$ А, $U_d = 22-23$ В; температура воздуха $-35\dots -45$ °С. Микроструктуру изломов образцов исследовали с применением сканирующего электронного микроскопа "JSM-35CF" (фирма "Джеол", Япония), оснащенного приставкой для микрорентгеноспектрального анализа.

В качестве объекта исследований использовали сварные швы следующего химического состава (в %): 0,06–0,30 С; 0,5–1,4 Mn; 0,1–0,7 Si; 0,018–0,060 S.

Исследуемые шлифы предварительно подвергали травлению на первичную структуру.

Результаты исследований и их обсуждение приведены ниже.

Известно [8, 20, 29, 33], что кристаллизация металла сварочной ванны начинается от оплавившихся зерен основного металла, являющихся подложкой для кристаллизующегося металла сварочной ванны и влияющих на его структуру. Размер кристаллитов металла шва увеличивается с ростом зерна основного металла в зоне сплавления. По мере кристаллизации сварочной ванны преимущественное развитие получают кристаллиты, у которых кристаллографическое направление роста совпадает или близко к направлению теплового потока. Кристаллизация металла сварочной ванны носит прерывистый характер.

При перемещении источника тепла и накоплении примесей создается концентрационное переохлаждение с последующим

скачкообразным поглощением накопленных примесей уже существующими ячейками или их новыми зародышами. Последующее продвижение электрода приводит к повторению процесса и образованию слоистости металла шва [8, 145]. В результате такого механизма затвердевания образуется неоднородный по химическому составу и, как следствие, неоднородный по структуре металл.

Расстояние между слоями кристаллизации минимально у границы сплавления и возрастает при перемещении к центру шва. С уменьшением тепловложения из-за низких температур воздуха расстояние между слоями кристаллизации сокращается. На участке протяженностью 300–500 мкм, который граничит с зоной сплавления, наблюдается плоский фронт кристаллизации. Зарождение твердой фазы происходит эпитаксиально на частично оплавленных зернах основного металла. Рентгеноспектральный микроанализ показывает равномерное распределение легирующих элементов и примесей в зоне с плоским фронтом кристаллизации. При понижении температурного градиента и повышении концентрации примесей плоский фронт становится неустойчивым и создаются условия для образования новых зародышей и смены механизма кристаллизации: перехода от плоской кристаллизации к ячеистой. При этом существенно повышается неравномерность распределения элементов, в частности серы, фосфора и марганца. Примесными элементами обогащаются межъячеистые и межслойные пространства.

На ликвацию легирующих элементов и примесей оказывает влияние кристаллизация металла шва. С увеличением попечерных размеров дендритов коэффициент ликвации возрастает [145]. Из-за повышенных скоростей охлаждения (сварка при температуре –30...–45 °С) растет дисперсность структуры, что должно способствовать рассредоточению примесей и снижению их концентраций в междуосных участках. Однако в этих условиях снижается отвод примесей в глубь сварочной ванны, что связано с изменением изотерм кристаллизации и направленности кристаллитов. При высоких скоростях охлаждения и V-образной форме разделки кромок стыка смыкание фронтов кристаллизации происходит при малых углах, в результате чего последние порции кристаллизующегося металла в осевых участках шва существенно обогащаются примесями, вызывающими зональную химическую неоднородность. Снижение температуры окружающей среды (до –30...–50 °С) при сварке монтажных швов приводит к повышению коэффициента дендритной ликвации серы, кремния и марганца. Степень их дендритной ликвации

ритной ликвации особенно значительно повышается при снижении температуры среды до $-30\ldots -50$ °С. Установленные зависимости объясняются влиянием следующих факторов: а) сужением температурного интервала кристаллизации и уменьшением выступов на фронте кристаллизующейся сварочной ванны, что благоприятствует развитию боковой диффузии серы и других элементов и их накоплению в междугородных пространствах ячеек и дендритов; б) замедлением перитектического превращения, приводящим к образованию γ -Fe, растворимость серы, марганца и кремния в котором значительно ниже, чем в δ -Fe; в) снижением активностей ликвидирующих элементов.

Обеспечение требуемого комплекса механических свойств при сварке промышленных трубопроводов в трассовых условиях Западной Сибири сопряжено с рядом трудностей. Актуальной является проблема предупреждения разупрочнения основного металла в ЗТВ. Применение термической обработки сварных соединений для повышения и стабилизации механических свойств в большинстве случаев монтажной сварки исключается. В значительной мере структура и свойства сварного соединения определяются химическим составом металла, термическим и деформационным циклами сварки.

Условия формирования структуры различных зон сварного соединения при сварке неповоротных монтажных стыков имеют свою специфику.

Формирование структуры металла шва определяется его химическим составом и условиями кристаллизации. Развитие ликвационных процессов при кристаллизации металла шва способствует формированию структурной неоднородности.

Металл шва обладает своеобразной сетчатой структурой, образованной слоями и ячейками кристаллизации. Эти данные позволяют представить металл сварного соединения состоящим из областей, упрочненных фазами внедрения, границы которых обогащены серой, фосфором и другими элементами, понижающими прочность связи ячеек, а также неметаллическими включениями: оксидами, сульфидами, сульфидными пленками и эвтектиками и др. По характеру распределения фаз внедрения (в основном карбидов железа) по сечению шва можно выделить две зоны: равномерного 1 (рис. 2.11) и неравномерного 2 распределения частиц. Зона с равномерным распределением частиц содержит незначительное число неметаллических включений и непосредственно примыкает к зоне сплавления. Формирование этой зоны связано с наличием плоского фронта кристаллизации, который при потере устойчивости переходит в ячеистый. Изменение характера кристаллизации приводит к

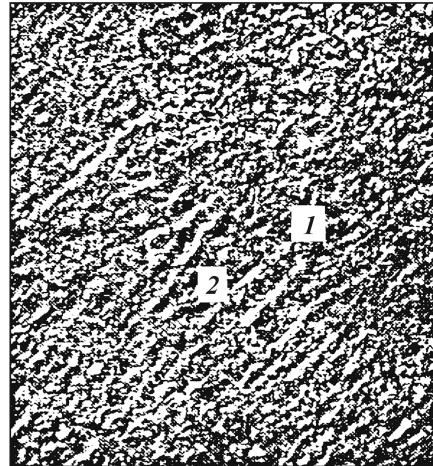


Рис. 2.11. Микроструктура металла шва в зонах равномерного (1) и неравномерного (2) распределения частиц второй фазы ($\times 25$)

формированию структурной неоднородности металла шва, проявляющейся в неравномерном распределении частиц второй фазы и неметаллических включений.

При сварке металла в условиях низких температур формируется своеобразная сетчатая структура, образованная слоями и ячейками кристаллизации. Она характеризуется наличием скоплений частиц цементита, плотность которых примерно на порядок превышает их среднюю плотность. Скопления расположены в местах пересечения слоев и осей ячеек кристаллизации. Проявление сетчатой структуры зависит от химического состава металла шва и параметров первичной структуры. Уменьшение поперечных размеров ячеек снижает неоднородность распределения частиц второй фазы и неметаллических включений (сульфидов, оксидов, сульфооксидов).

Из полученных ранее результатов следует, что уменьшение содержания углерода снижает уровень ликвации серы, марганца и кремния. Увеличение содержания марганца снижает ликвацию кремния и серы, что согласуется с данными авторов [33, 92]. Реализация этих зависимостей при разработке системы легирования металла шва позволит существенно повысить структурную однородность металла шва.

Система легирования на основе кремния и марганца является традиционной для многих сварочных материалов, в том числе электродов с основным видом покрытия [113], предназначенных для сварки низкоуглеродистых и низколегированных конструкционных сталей, в том числе хладостойких. В металле швов, выполненных на этих сталях, содержание углерода

не превышает 0,12 %, что соответствует его доперитектическим концентрациям, при которых уровень ликвации легирующих элементов и примесей незначителен, что способствует формированию более однородных структур. Процесс выполняется при небольшом объеме сварочной ванны, низких скоростях сварки и невысоком тепловложении в изделие.

Структура осевой зоны швов, легированных кремнием и марганцем, выполненных при температурах воздуха $-30\ldots-40$ °C, состоит из равноосных зерен, окаймленных поликристаллическими ферритными оторочками (доэвтектоидный феррит). Снижение температуры среды с -30 до -45 °C повышает дисперсность частиц второй фазы и их долю в структуре, а также приводит к уменьшению диаметра зерна и толщины ферритных оторочек.

Для металла швов, выполненных при температуре $+30$ °C, в теле зерен формируются крупные колонии перлита, имеющие грубое внутреннее строение, крупные участки полиэдрического феррита. На границах зерен образуются крупные пластинки цементита.

При содержаниях марганца менее 1 % формируется видманштедтова структура, а при более высоких содержаниях марганца – игольчатый феррит. Возрастают объемная доля и дисперсность частиц второй фазы. Это объясняется карбидообразующими свойствами марганца, повышением устойчивости аустенита, снижением скорости его превращения и смешением фазовых превращений в область образования промежуточных структур [8, 33, 57].

Увеличение содержания кремния [Si] в металле шва от 0,20 до 0,70 % приводит к формированию речного феррита по границам зерен и крупных полей полиэдрического феррита в теле зерна.

Кремний способствует укрупнению частиц второй фазы и, прежде всего, перлитных колоний, увеличению обособленных полей феррита и ферритных оторочек. Это связано с тем, что кремний замедляет процесс карбидообразования и повышает температуру перлитного превращения. Повышение неоднородности структуры связано со склонностью к ликвации.

Обеспечение требуемых механических свойств металла может быть реализовано при определенных количествах и соотношениях марганца и кремния. При оценке механических свойств сварных соединений на хладостойких сталях одной из важнейших характеристик является оценка склонности к хрупкому разрушению. При этом наиболее распространенной

методикой является испытание на ударный изгиб. Влияние Si и Mn на структуру металла шва и на его поведение при нагружении различно.

С ростом содержания Mn и Si повышаются прочностные показатели, снижается пластичность и ударная вязкость (рис. 2.12). Следует отметить, что отрицательное влияние Mn проявляется при содержании его выше 1,70 %.

Влияние кремния проявляется более заметно, особенно на снижении ударной вязкости. При рассмотрении влияния легирующих элементов на структуру металла шва следует учитывать, что марганец имеет атомный радиус весьма близкий железу и при растворении в металле не приводит к существенному искажению кристаллической решетки. Легирование феррита кремнием приводит к искажению кристаллической решетки. В связи с этим уменьшается подвижность дислокаций и увеличивается их взаимодействие с атомами внедрения [57, 61, 78]. В таких условиях облегчается зарождение и развитие трещин у неметаллических включений, крупных частиц второй фазы, существенно снижаются вязкопластические свойства металла и повышается его склонность к хрупкому разрушению. Из рис. 2.12 следует, что наиболее высокие механические свойства металла шва и, прежде всего, показатели ударной вязкости обеспечиваются при содержании Si и Mn в пределах: 1,0–1,4 % Mn и 0,2–0,45 % Si. При таком уровне легирования обеспечивается достаточное упрочнение ферритной матрицы за счет легирования твердого раствора и образования в ней дисперсных частиц второй фазы.

Применение системы легирования Si – Mn не обеспечивает высоких значений ударной вязкости металла (при $t = -40^{\circ}\text{C}$

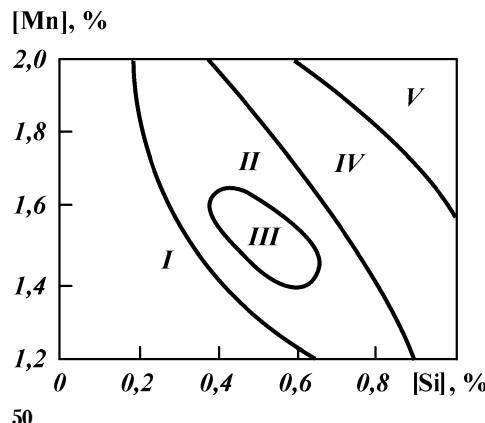


Рис. 2.12. Зависимость механических свойств металла шва от содержания кремния и марганца:

I — $\sigma_b \leq 550$ МПа; $KCV^{-40} \leq 35$ Дж/ см^2 ; II — $550 \text{ МПа} \leq \sigma_b \leq 650$ МПа; $KCV^{-40} \leq 35$ Дж/ см^2 ; III — $\sigma_b = 590\text{--}600$ МПа; $KCV^{-40} \geq 50$ Дж/ см^2 ; IV — $650 \text{ МПа} < \sigma_b < 690$ МПа; $KCV^{-40} \leq 35$ Дж/ см^2 ; V — $\sigma_b \leq 690$ МПа; $KCV^{-40} < 35$ Дж/ см^2

значения КСВ не превышают 40 Дж/см²), при погонной энергии более 10–20 кДж/см и уровне прочности не ниже 520 МПа. Поэтому требуется комплексная система легирования хладостойких сварных швов.

При совместном легировании Si, Mn и Ni получено более равномерное распределение частиц второй фазы. В структуре металла шва преобладают равновесные частицы второй фазы при [Si] < 0,4 % и [Mn] = 1,3 %. Увеличение Si (более 0,4 %) при этой системе легирования приводит к появлению обособленных полей феррита и частиц пластинчатой формы. Формирование такой структуры в сочетании с сильным упрочнением ферритной матрицы приводит к снижению ударной вязкости и доли вязкой составляющей в изломе образцов.

Увеличение содержания Ni до 1,2–1,6 % по сравнению с системой легирования Si – Mn повышает ударную вязкость металла шва на 20–25 % при отрицательных температурах и $\sigma_b = 550$ МПа. Такое влияние никеля на механические свойства металла шва объясняется равномерным распределением мелких частиц второй фазы, изменением их формы и, по-видимому, тем, что Ni способствует перемещению дислокаций и уменьшает энергию их взаимодействия с атомами внедрения [57, 191, 203]. Улучшение механических свойств при легировании Ni обусловлено не только улучшением структуры, но и пластифицирующим влиянием Ni на карбиды [191]. Никель, входя в состав карбидов, снижает их твердость вследствие увеличения числа возможных систем скольжения в цементите [153].

При комплексном легировании металла шва Si – Mn – Mo, а также увеличении содержания [Mo] повышается дисперсность структуры. Увеличение содержания Mo до 0,3 % приводит к уменьшению размера зерна. По границам зерен образуются прерывистые ферритные оторочки. На некоторых участках зерен ферритные оторочки отсутствуют. Наиболее дисперсные частицы второй фазы получены при [Mo] = 0,2–0,3 %. При содержании Mo выше 0,5 % на границах зерен образуются крупные карбидные частицы. Доля частиц второй фазы повышается примерно в 1,5 раза и составляет 18 %. Увеличение объемной доли частиц второй фазы объясняется смешением температур фазовых превращений в область промежуточных структур и карбидообразующими свойствами молибдена. Уменьшение размера зерна, ферритных оторочек и частиц второй фазы объясняется адсорбционными свойствами молибдена по отношению к границам раздела образующихся фаз ($\gamma - \alpha$) и (α -карбид). Адсорбируясь на границах образующих-

ся частиц, Mo препятствует их росту [57]. Избыток Mo приводит к образованию крупных сложнолегированных карбидов по границам зерен, что является причиной снижения ударной вязкости. В швах, комплексно легированных Si – Mn – Mo, содержание Si не превышало 0,45 %. Более высокие содержания Si приводят к укрупнению частиц второй фазы, формированию пластин цементита и речного феррита у границ зерен, увеличению толщины ферритных оторочек и существенному упрочнению твердого раствора. В результате формирования такой структуры снижаются пластичность и ударная вязкость металла шва. Увеличение содержания Mo более 0,3 % нецелесообразно вследствие снижения пластичности (рис. 2.13).

Наиболее мелкозернистая структура с равномерно распределенными частицами второй фазы получена при комплексном легировании Si – Mn – Mo – Ni. Доля частиц второй фазы составляет 18–22 %. Частицы второй фазы равноосны с размерами $\sim 1 \times 1$ мкм. Снижение температуры воздуха вызывает повышение дисперсности структуры, при этом на границах зерен не образуются ферритные оторочки. Металл швов характеризуется наиболее высокой ударной вязкостью, долей вязкой составляющей в изломе ударных образцов и более низкими температурами хрупкости (табл. 2.7).

Фрактографическим анализом поверхностей разрушения образцов установлено, что ферритные оторочки, не упрочненные дисперсными частицами, неблагоприятно влияют на механические свойства. При низких температурах и высоких ско-

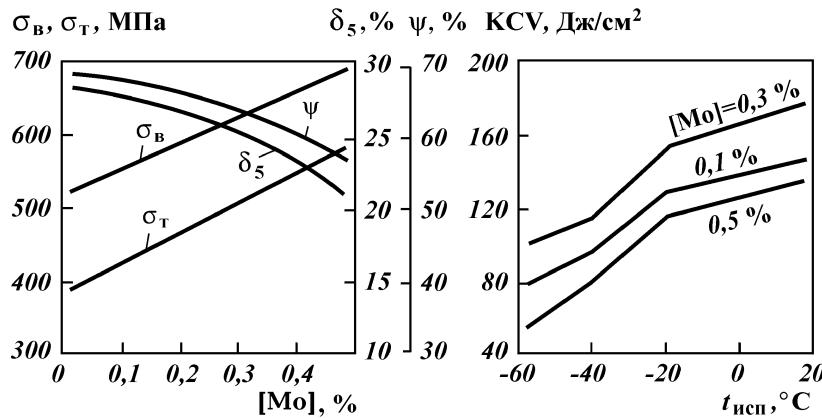


Рис. 2.13. Зависимость механических свойств шва от содержания молибдена

Таблица 2.7
Доля вязкой составляющей в изломе ударных образцов

Химический состав металла шва, %					$T_{исп}$, °C			$T_{кр}$, °C
C	Si	Mn	Ni	Mo	+20	-20	-40	
0,066	0,46	1,60	—	—	100	60	40	-35
0,072	0,50	1,35	1,6	—	100	75	50	-40
0,058	0,44	1,62	—	0,26	100	90	65	-50
0,052	0,31	1,22	1,2	0,22	100	100	80	-60

Причина. $T_{кр}$ — критическая температура хрупкости, $T_{исп}$ — температура испытаний.

ростях деформации в них локализуется пластическая деформация. Микропустоты, в результате слияния которых образуется вязкая трещина, зарождаются по границам зерен ферритных оторочек, вблизи крупных неметаллических включений. Рельеф поверхности разрушения сколом не обнаруживает каких-либо следов фрагментации, что указывает на прочную связь частиц цементита с ферритной матрицей.

При пластической деформации происходит разрушение неблагоприятно ориентированных цементитных частиц и образующаяся в карбидной частице трещина распространяется в ферритную матрицу [23, 34, 203].

Повышение дисперсности структуры металла, сваренного при низких температурах или с малой погонной энергией, приводит к увеличению поверхности границ и снижению концентрации примесей на границах, что способствует повышению межзеренного сцепления и технологической прочности. При этом характер разрушения зависит от распределения и морфологии частиц второй фазы. Экспериментальные данные подтверждают наличие межзеренного разрушения и смены его внутризеренным при снижении концентрации примесей на границах за счет измельчения зерна [153]. Улучшение свойств достигается введением элементов, уменьшающих активность примесей и образующих с ними стойкие соединения глобулярной формы [55].

Основной металл околошовной зоны (ОШЗ) при сварке и последующем охлаждении подвергается термодеформационному воздействию. Металл этой зоны характеризуется развитой структурной и химической неоднородностью.

Ширина ЗТВ при сварке покрытыми электродами неповоротных стыков труб зависит от режимов сварки, температуры основного металла (предварительного подогрева), толщины стенки трубы и изменяется в пределах от 3 до 8 мм. Зона термиче-

ского влияния с учетом полиморфных превращений $\delta \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ и развития процессов рекристаллизации разделяется на несколько зон.

Непосредственно к металлу шва примыкает зона сплавления протяженностью 200–500 мкм, которая включает в себя контактирующий с ней металл шва и частично оплавленные зерна основного металла. В большинстве случаев химический состав металла шва и основного металла различается. В результате в зоне сплавления формируется химическая неоднородность, что является причиной формирования структурной неоднородности. Для металла зоны сплавления при перемещении от основного металла к шву характерно повышение дисперсности структурных составляющих. При температурах окружающей атмосферы 0...+30 °С и высокой погонной энергии $q/v_{cb} > 25$ кДж/см структура низколегированных сталей в этой зоне изменяется от крупных колоний перлита до изолированных частиц цементита (q – энергия, выделяющаяся в процессе плавления сварочного электрода). В пределах этой зоны расположены протяженные участки ферритной матрицы. При условиях отрицательных температур ($t = -20...-50$ °С) и меньшей погонной энергии $q/v_{cb} < 15$ кДж/см формируется ферритно-бейнитная структура, а при $q/v_{cb} \leq 10$ кДж/см – метастабильная промежуточная структура (верхний и нижний бейнит, остаточный аустенит).

При испытании на ударный изгиб разрушение металла в зоне сплавления сварных соединений, выполненных при положительной температуре воздуха и $q/v_{cb} = 25$ кДж/см, характеризуется наличием протяженных участков скола, двойникованиям и отсутствием следов сопутствующей пластической деформации. Структура металла зоны сплавления способствует распространению трещины скола. Ударная вязкость металла сварного соединения при нанесении надреза по зоне сплавления ниже по сравнению с другими зонами сварного соединения (табл. 2.8).

За зоной сплавления следует зона перегрева, в которой металл нагревается выше температуры 1100 °С. Структура металла этой зоны характеризуется ростом зерна. У низколегированных сталей при уменьшении погонной энергии от 25 до 10 кДж/см и отрицательных температурах воздуха (-20...-50 °С) структура изменяется от ферритно-перлитной до ферритно-бейнитной с преобладанием в структуре верхнего бейнита.

У низколегированных сталей (17Г1С, 09Г2С и др.) при высокой погонной энергии ($q/v_{cb} = 25$ кДж/см) и положитель-

Таблица 2.8

Ударная вязкость (Дж/см²) металла сварного соединения, выполненного электродами АНО-ТМ на трубной стали марки 17Г1С

Место надреза	$\delta_{\text{исп}}, ^\circ\text{C}$			
	+20	-20	-40	-60
Ось шва	146–180 169	95–108 130	78–112 102	55–74 62
Линия сплавления	128–171 152	95–108 102	56–71 62	32–53 43
ЗТВ (2 мм от линии сплавления)	141–169 56	108–128 118	92–108 96	52–67 57

Причина. В числителе даны максимальные и минимальные значения, в знаменателе – среднее из шести испытаний.

ных температурах воздуха в этой зоне формируется видманштедтовая структура.

Ближе к зоне сплавления формируются крупные пластинки цементита и крупные перлитные колонии. Пластинки цементита формируются преимущественно у границ зерен. В ферритных оторочках, окаймляющих границы зерен, отсутствуют частицы цементита и обнаруживаются полосы течения как результат воздействия высокотемпературной пластической деформации. Основной металл загрязнен крупными частицами сульфидов, ориентированных, как правило, в направлении прокатки стальных штрипов. На участке перегрева существенно меняется морфология сульфидов, они расплавляются и распределяются по границам зерен. Кроме того, на границах зерен образуются дисперсные сульфиды, что связано с миграцией границ и сегрегацией на них примесей. При подплавлении границ зерен в процессе последующего охлаждения развивается избирательная кристаллизация, усиливающая сегregation примесей на границах [33, 136, 139].

У низколегированных сталей повышенной прочности (17Г1СУ, 09Г2ФБ, 10Г2ФБ, X60-X70) структура имеет преимущественно игольчатую морфологию и образована смесью дозвтектоидного феррита, верхнего и нижнего бейнита. Сварные швы, выполненные при отрицательных температурах среды, характеризуются структурой с преобладанием нижнего бейнита. При погонной энергии менее 10 кДж/см формируются обособленные участки мартенсита (температура воздуха составляла $-30\ldots-50$ °C). Структура этой зоны зависит от термического цикла и химического состава стали. Соотношение структурных составляющих можно определить по диаграммам

анизотермического превращения свариваемых сталей [20, 165]. В отдельных случаях наблюдается расхождение с диаграммами, что объясняется смещением температур фазовых превращений под воздействием упругопластических деформаций [22, 136, 148]. Снижение температуры среды до $-40\ldots-50$ °С и погонной энергии до 10–15 кДж/см приводит к уменьшению диаметра зерна в 2–3 раза, формированию тонких ферритных оторочек, перлитных колоний с тонким внутренним строением. Доли бейнита и мартенсита возрастают и зависят, кроме того, от состава свариваемых сталей.

Металл зоны перегрева сварных соединений, выполненных при большой погонной энергии ($T_{возд} = +25\ldots+30$ °С), разрушается сколом без следов двойникования с незначительной долей вязкого разрушения. В зоне расположения неметаллических включений типа сульфидов образуются расслоения. Это связано с низкой когезивной прочностью границ “сульфид – матрица”, что приводит к ослаблению межзеренного сцепления и способствует зарождению трещин по границе раздела “сульфид – матрица” [20, 41]. При наличии крупных сульфидных включений образовавшаяся межфазная трещина может достигнуть критического размера [173] и стать источником разрушения сколом.

При сварке труб из низколегированных сталей, в состав которых входят карбидообразующие элементы (Cr, V, Ti, Nb), протекает процесс коагуляции и растворения карбидов, что снижает эффект упрочнения. Растворение карбидов приводит к упрочнению матрицы и снижению ее пластических свойств. В результате снижается ударная вязкость в зоне перегрева. Понижение температуры среды (или погонной энергии) приводит к уменьшению размеров этой зоны и повышению дисперсности структуры. Наличие крупных частиц,очно связанных с матрицей (карбид, нитрид), способствует зарождению в ней трещин как за счет создания высоких локальных напряжений, так и за счет их разрушения [20, 41].

Уменьшение дисперсности частиц второй фазы облегчает их взаимодействие с движущимися дислокациями, и в этом случае для образования микропустот необходима значительная деформация [20, 41]. На участке перекристаллизации металл нагревается в интервале температур $Ac_3 - 1100$ °С. Для этой зоны характерна мелкозернистая структура. Металл этой зоны обладает высокими вязкопластическими свойствами ($KCV = 40-50$ Дж/см² при $T_{исп} = -60$ °С; электроды АНО-ТМ, диаметром 3 мм, $q/v_{св} \leq 15$ кДж/см). На участке неполной перекристаллизации металл нагревается в интервале температур $Ac_1 - Ac_3$. Наблюдаются укрупнение перлита и отдельных зе-

рен феррита. Сохраняется исходная ориентация структуры основного металла. Снижение механических свойств по сравнению с исходным состоянием стали незначительно.

На участке рекристаллизации металл нагревается в интервале температур A_{c1} – 500 °С. Для низкоуглеродистой и термоупрочненной стали (17Г1С, 17Г1СУ) характерно укрупнение зерен феррита и колоний перлита по их границам.

На участке, нагреваемом в интервале температур (100–500 °С), изменения структуры не наблюдаются. Применительно к низкоуглеродистым сталим (марки 10 и 20), которые содержат избыточное количество азота и углерода, в этой зоне протекают процессы старения, связанные с образованием тонкодисперсных карбидов и нитридов. Вследствие развития процессов старения снижаются вязкопластические свойства этой зоны. У низколегированных и дисперсионно-упрочненных сталей разупрочнения в этой зоне не наблюдаются.

Существенно влияет на ударную вязкость в ЗТВ текстура металла: расположение слоев прокатки относительно надреза образца. При пересечении надрезом всех слоев прокатки ударная вязкость выше, а разброс показателей меньше по сравнению с образцами, у которых надрез не пересекает все слои. Такое влияние текстуры основного металла на ударную вязкость проявляется наиболее заметно при нанесении надреза за пределами участка перегрева. В случае нанесения надреза в пределах зоны перегрева влияние текстуры незначительно.

Склонность к охрупчиванию металла ЗТВ вследствие структурных превращений можно оценить по углеродному эквиваленту и максимальной твердости HV_{max} , которая должна быть менее $HV350$ [40].

Расчетная оценка твердости металла ЗТВ сварных соединений показала, что в интервале погонных энергий $q/v_{cb} = 15\text{--}25$ кДж/см и температуры окружающей атмосферы +20...–50 °С, максимальная твердость не превышает $HV250$ – $HV280$.

ВЫВОДЫ

1. Методами электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа получены систематические количественные данные о дендритной ликвации серы, кремния и марганца в сварных швах на низкоуглеродистых и низколегированных стальях.

2. Увеличение в металле шва концентрации углерода, крем-

ния и серы вызывает повышение уровня дендритной ликвации серы, что объясняется развитием перитектического превращения, расширением температурного интервала кристаллизации стали, ростом активности серы и возможным смещением перитектического превращения в сторону меньших концентраций углерода. Особенно резко повышается уровень дендритной ликвации серы при содержании в шве углерода выше 0,15–0,16 %.

3. Легирование металла шва марганцем препятствует дендритной ликвации серы, что объясняется измельчением первичной структуры, снижением активности серы, а также смещением перитектического превращения в области больших концентраций углерода.

4. Повышение содержания в металле шва углерода и марганца препятствует дендритной ликвации кремния и способствует ликвации марганца, что обусловлено расширением температурного интервала кристаллизации и активизацией взаимодействия кремния с кислородом на стадии первичной кристаллизации расплава.

5. Увеличение в сварных швах дендритной ликвации серы, кремния и марганца сопровождается повышением значений дисперсии коэффициентов дендритной ликвации указанных элементов.

6. Для уменьшения дендритной ликвации серы и повышения трещиностойкости металла шва необходимо обеспечить в нем содержание углерода менее 0,16–0,17 %, кремния 0,1–0,2 % и марганца 1,0–1,2 %.

7. Повышение линейной скорости сварки приводит к увеличению в металле шва концентрации углерода и способствует дендритной ликвации серы. Это обстоятельство, наряду с неблагоприятным изменением коэффициента формы шва (его уменьшением), вызывает снижение трещиностойкости металла шва.

8. Изучены особенности кристаллизации сварочной ванны при сварке монтажных стыков из низкоуглеродистых и низколегированных хладостойких сталей электродами с основным видом покрытия в условиях низких температур окружающей среды. Получены статистические данные о влиянии отрицательных температур воздуха на дендритную ликвацию серы и формирование структуры сварного шва. Показано, что понижение температуры воздуха приводит к росту дендритной ликвации серы, которую можно уменьшить повышением погонной энергии сварки на 5–6 % на каждые 10 °C понижения температуры воздуха.

9. Показано, что с понижением температуры воздуха до $-30\ldots-50$ °С увеличивается в металле сварного шва дисперсность частиц второй фазы и их доля в структуре при одновременном уменьшении диаметра зерна и толщины ферритных оторочек. Эффективным средством снижения размера зерна и частиц второй фазы металла зоны термического влияния и повышения его вязкопластических свойств является выполнение процесса сварки при минимальных значениях погонной энергии, для чего швы необходимо выполнять на малых токах не в один, а в несколько проходов, т.е. с наложением большого количества валиков наплавленного металла.

10. Изучены структура и свойства зоны термического влияния сварного соединения монтажных стыков из низколегированной стали в широком интервале изменений температур. Показано, что при температуре воздуха в диапазоне $0\ldots+30$ °С и высокой погонной энергии $q/v_{cb} > 25$ кДж/см у низколегированных сталей в зоне сплавления структура изменяется от крупных колоний перлита до изолированных частиц цементита. В пределах этой зоны расположены протяженные участки ферритной матрицы. С понижением температуры воздуха (до $-20\ldots-50$ °С) и погонной энергии $q/v_{cb} < 15$ кДж/см формируется ферритно-бейнитная структура, а при $q/v_{cb} \leq 10$ кДж/см – метастабильная промежуточная структура (верхний и нижний бейнит, остаточный аустенит).

Глава 3

МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРОМЫСЛОВЫХ ТРУБОПРОВОДОВ

3.1. СНИЖЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В СВАРНЫХ ШВАХ

ДЕСУЛЬФУРАЦИЯ НАПЛАВЛЕННОГО МЕТАЛЛА С ПОМОЩЬЮ СВАРОЧНЫХ ШЛАКОВ

Как показывает практика, в значительной мере срок службы нефтегазопроводов определяется коррозионной стойкостью сварных швов и соединений. Известно, что одним из видов коррозионного разрушения трубопроводов, эксплуатируемых в условиях Западной Сибири, является сульфидное растрескивание, которому сопутствует наводороживание металла, вызывающее его охрупчивание. Поэтому снижение содержания серы в наплавленном металле, образующей неметаллические включения (сульфидные и оксисульфидные), часто являющиеся очагом зарождения микротрешин, представляет собой актуальную задачу.

Несмотря на малую растворимость серы в твердом технически чистом железе (<0,003 %), она в сталях находится в виде сульфидов и оксисульфидов. Сера по сравнению с другими элементами наиболее склонна к сегрегации – коэффициент сегрегации ее равен 0,8 [103].

При сварке покрытыми электродами сера попадает в расплавленную ванну из основного и электродного металла и из покрытия. Несмотря на низкое содержание серы в основном металле, ее концентрация в шве может достигать опасного для качества шва и его коррозионной стойкости уровня. Поэтому десульфурация сварочной ванны имеет большое практическое значение; в частности, нами установлено, что снижение в сталях 09Г2С и 17Г1С содержания серы с 0,018–0,021 до 0,006–0,008 % повышает вязкопластические характеристики (K_{ic} и δ_c) в 1,5–2 раза (рис. 3.1).

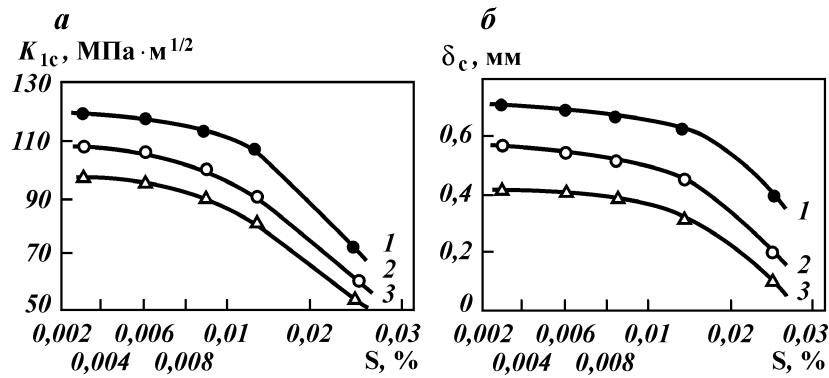
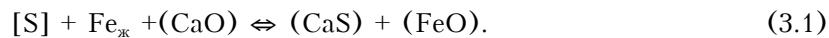


Рис. 3.1. Зависимость параметров вязкости разрушения K_{Ic} (‡) и δ_c (·) от содержания серы в металле шва.
Температура, °C: 1 – 20, 2 – 40, 3 – 60

При сварке электродами с фтористокальциевым покрытием десульфурация металла шва происходит вследствие перехода серы в шлак. Степень этого перехода зависит главным образом от основности шлака. Сварочный шлак, образующийся при расплавлении электродов с покрытием фтористокальциевого вида, представляет собой сложную многокомпонентную систему $\text{CaO} - \text{CaF}_2 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{MnO} - \text{FeO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Поэтому для изучения процесса обессеривания металла основным шлаком необходимо получить аналитические зависимости, описывающие термодинамические свойства шлаковых систем. Это являлось нашей задачей, поскольку экспериментальными исследованиями невозможно охватить все многообразие реальных многокомпонентных расплавов.

Десульфурацию расплавленного металла с помощью шлака можно выразить известным уравнением



Направление и полнота протекания реакции (3.1) зависят от термодинамической активности реагирующих фаз. Константа равновесия реакции (3.1) равна

$$K_S = \frac{a_{\text{CaS}} a_{\text{FeO}}}{a_{[\text{S}]} a_{\text{CaO}}}, \quad (3.2)$$

откуда

$$L_S = \frac{a_{\text{CaO}} \gamma_{[\text{S}]} }{a_{\text{FeO}} \gamma_{\text{CaS}}} K_S, \quad (3.3)$$

где \mathfrak{f} – термодинамическая активность; L_s , $\gamma_{[s]}$, γ_{CaS} – коэффициенты распределения серы между металлом и шлаком, активности S и CaS в металле и шлаке соответственно.

Из уравнения (3.3) следует, что L_s зависит от состава шлака, в частности от отношения активностей CaO и FeO.

Термодинамическую активность компонентов шлака рассчитывали по методу, в основу которого положена теория регулярных ионных растворов [169]. Этот метод позволяет на основе энергий межчастичного взаимодействия бинарных систем определять с достаточной точностью активность компонентов в многокомпонентных солеоксидных системах по уравнениям

$$a_k = \exp\left(\frac{-\mu_k - G_k^0}{RT}\right), \quad (3.4)$$

при этом

$$\begin{aligned} \mu_k = G_k^0 + RT \ln x_k - \sum_{i,j=1}^m (x_i x_j Q'_{i,j} + 2x_i x_j^2 Q''_{i,j}) + \\ + \sum_{i=1}^{i < k} (x_i Q'_{i,k} + 2x_i x_k Q''_{i,k}) + \sum_{i=k+1}^m (x_j Q'_{k,j} + x_j^2 Q''_{k,j}), \end{aligned} \quad (3.5)$$

где a_k – активность компонента k в растворе; μ_k – химический потенциал компонента k в растворе; G_k^0 – энергия Гиббса чистого компонента k ; R – газовая постоянная; T – температура, К; Q' и Q'' – параметры взаимодействия в бинарных системах; x_i и x_j – молярные доли компонента в растворе.

Энергии взаимодействия для бинарных систем компонентов исследуемых шлаков рассчитывали по схеме, предложенной в работах [14, 15, 54]. Результаты расчетов приведены в табл. 3.1. Расчеты выполняли на ЭВМ “Hewlett-Packard” по специально разработанной программе.

Так как шлаковая защита электродов основного вида главным образом трехкомпонентная ($CaO - CaF_2 - SiO_2$ или $CaO - CaF_2 - TiO_2$), не учитывая другие компоненты, содержание которых мало, следовало определить активность компонентов в трехкомпонентных сварочных шлаках на основе фтористого кальция. Для этого использовали термодинамические данные для двойных систем и зависимости (3.4) и (3.5), а также приведенные в работах [88, 147] расчеты, которые хорошо совпадают с экспериментальными данными [14].

Таблица 3.1
Энергии взаимодействия в бинарных системах

Система	Значение констант, кДж/моль		Система	Значение констант, кДж/моль	
	θ_1	θ_2		θ_1	θ_2
CaO – CaF ₂	-19,2	47,0	CaO – TiO ₂	-198,0	0
TiO ₂ – CaF ₂	-1,7	40,0	TiO ₂ – Al ₂ O ₃	-182,0	0
SiO ₂ – CaF ₂	62,7	28,0	MnO – TiO ₂	-61,5	0
MgO – CaF ₂	-113,0	138,0	MnO – SiO ₂	-216,0	224,0
MnO – CaF ₂	133,3	-96,6	SiO ₂ – TiO ₂	-41,7	3,0
CaF ₂ – Al ₂ O ₃	-37,6	0	TiO ₂ – FeO	-56,0	31,0
CaO – Al ₂ O ₃	-200,0	0	FeO – SiO ₂	-18,0	62,0
CaO – SiO ₂	-330,0	330,0	MgO – SiO ₂	-99,3	0

Из рис. 3.2 видно, что при содержании до 20 мол. % SiO₂ в шлаке активность фтористого кальция имеет максимум. Последующее увеличение SiO₂ приводит к снижению активности фтористого кальция. Влияние содержания SiO₂ на активность CaO противоположное выше рассмотренному, т.е. с ростом SiO₂ активность CaO уменьшается (рис. 3.2, а). Такая же тенденция наблюдается и в системе CaO – CaF₂ – (SiO₂ + TiO₂) (рис. 3.2, а).

Содержание в трехкомпонентном шлаке двуокиси титана повышает активность CaF₂, причем уже при содержании TiO₂ свыше 10 мол. % наблюдается большая область расслоения в шлаковом растворе (рис. 3.3, а.). Активность CaO с увеличением TiO₂ снижается, что связано, на наш взгляд, с образованием комплексных соединений, подобных CaO · SiO₂ и 2CaO · SiO₂.

При содержании до 15–20 мол. % окиси алюминия в шлаке активность фтористого кальция имеет максимум. Дальнейшее повышение содержания Al₂O₃ вызывает снижение активности CaF₂ (рис. 3.3, а) и приводит к расширению области гомогенности шлакового раствора.

Исследованная активность CaF₂ в тройных системах показывает, что область гомогенности такого шлака невелика и при высоких концентрациях CaF₂ (>30–40 %) уже небольшие добавки третьего компонента приводят к расслоению.

Для исследования влияния состава шлака (с учетом рассмотренной выше активности компонентов) на содержание серы в наплавленном металле использовали опытные электроды УОНИ-13/55 и АНО-11 диаметром 4 мм с различным содержанием в покрытии волластонитового концентрата. Содержание последнего изменяли за счет кварцевого песка и железного порошка (УОНИ-13/55), рутила и Fe-порошка (АНО-11). Содержание мрамора, плавикового шпата (CaF₂) и раскислите-

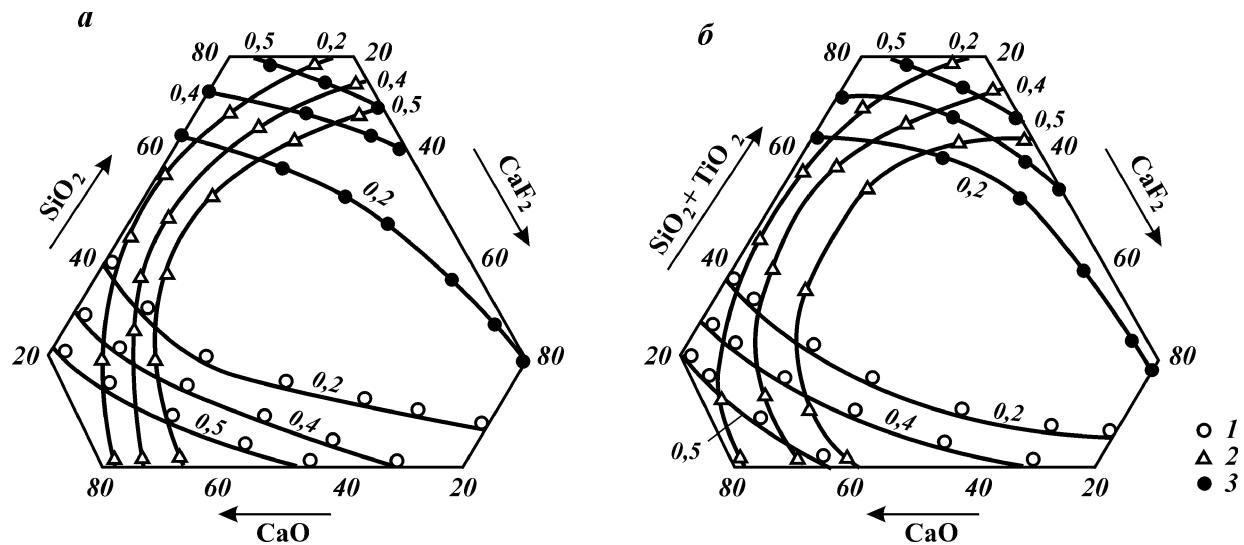


Рис. 3.2. Линии одинаковой активности в тройных системах при 1873 К.
Активность: 1 – CaO; 2 – CaF₂; 3 – SiO₂ (а) и (SiO₂ + TiO₂) (á)

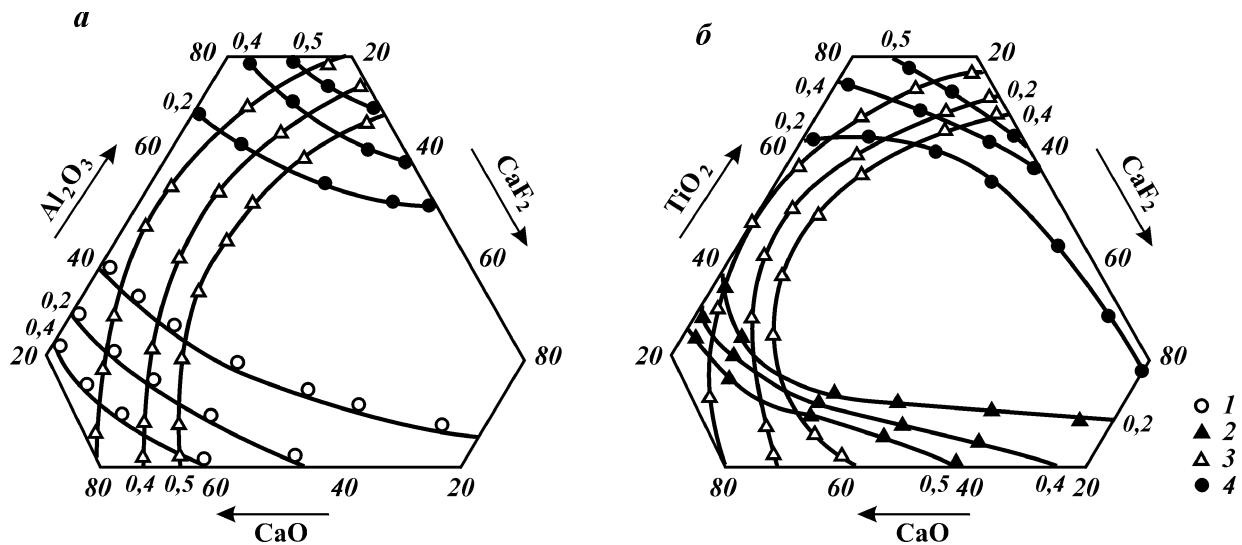


Рис. 3.3. Линии одинаковой активности в тройных системах при 1873 К.
Активность: 1(а), 2(а) – CaO, 3 – CaF₂; 4 – Al₂O₃ и TiO₂

лей — легирующих элементов было постоянным. Покрытие наносили методом опрессовки на стержни из проволоки Св-08 состава, %: 0,4 Mn; 0,10 Si; 0,075 C; 0,038 S; 0,018 P. Сварку выполняли на пластины из стали ВСт.З сп в форме валика из восьми слоев на токе 180 А (полярность обратная), $U_g = 22\text{--}24$ В. Источником питания служил выпрямитель ВДУ-504.

Содержание серы в наплавленном металле и в шлаках определяли на установке CS-244 фирмы “Леко”. Концентрацию Mn, Si, Ti и Al в наплавленном металле определяли спектральным методом, углерода — путем сжигания в токе кислорода, фосфора — химическим методом. Результаты анализов представляют собой среднее из 4–5 измерений.

Термодинамическую активность компонентов шлаковой фазы определяли для температуры 1873 К по методу, изложенному выше.

Химический состав исследуемых шлаков и наплавленного металла приведены в табл. 3.2 и 3.3.

Таблица 3.2

Химический состав шлаков

Индекс электрода	Химический состав шлаков, %						
	CaO	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	CaF ₂
Y1	44,6	27,6	3,4	1,9	4,1	2,5	15,9
Y2	42,8	30,4	3,1	1,7	3,1	2,8	16,1
Y3	39,2	32,7	3,2	1,6	3,5	2,3	16,7
Y4	36,8	35,8	3,5	1,8	3,8	2,0	16,3
A1	34,2	20,2	3,2	2,6	7,0	4,0	28,8
A2	30,1	21,2	3,0	2,8	8,4	4,3	29,1
A3	25,7	24,0	3,3	2,8	9,6	3,8	30,8
A4	22,7	28,4	3,1	2,3	10,1	3,2	30,2

Продолжение табл. 3.2

Индекс электрода	Содержание серы, %	Активность		$\frac{a_{CaO}}{a_{FeO}}$	$L_S = \frac{(\% S)}{[\% S]}$
		a_{CaO}	a_{FeO}		
Y1	0,076	0,296	0,512	0,557	4,09
Y2	0,062	0,152	0,389	0,392	3,05
Y3	0,046	0,092	0,321	0,267	1,92
Y4	0,039	0,046	0,242	0,191	1,56
A1	0,074	0,169	0,543	0,312	3,36
A2	0,060	0,098	0,412	0,239	2,22
A3	0,052	0,056	0,389	0,143	1,68
A4	0,040	0,028	0,327	0,086	1,39

Таблица 3.3
Химический состав наплавленного металла, %

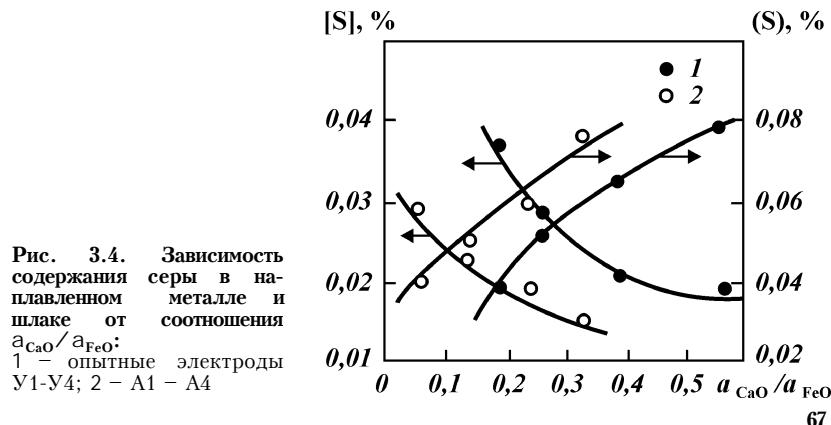
Индекс электрода	C	Mn	Si	A1	Ti	S
Y1	0,061	1,22	0,32	0,0092	0,023	0,0186
Y2	0,059	1,24	0,33	0,0094	0,021	0,0203
Y3	0,057	1,21	0,35	0,0090	0,024	0,0285
Y4	0,062	1,19	0,39	0,010	0,025	0,0362
A1	0,057	1,19	0,30	0,0101	0,022	0,0141
A2	0,058	1,23	0,35	0,0105	0,027	0,0190
A3	0,058	1,14	0,37	0,0094	0,031	0,0221
A4	0,054	1,22	0,39	0,0092	0,030	0,0287

Зависимость содержания серы в наплавленном металле и шлаке от величины соотношения $a_{\text{CaO}}/a_{\text{FeO}}$ приведена на рис. 3.4. Анализ рис. 3.4 показывает, что повышение отношения термодинамических активностей компонентов шлака $a_{\text{CaO}}/a_{\text{FeO}}$ от 0,086 до 0,557 приводит к уменьшению содержания серы в наплавленном металле от 0,0362 до 0,0186 % (электроды серии УОНИ) и от 0,0287 до 0,0141 % (электроды серии АНО-11), а в шлаке – к накоплению серы от 0,039 до 0,076 % (УОНИ) и от 0,040 до 0,074 % (АНО-11).

Для сравнения полученных результатов с равновесными коэффициентами распределения серы используем выражение так называемой “сульфидной емкости шлака”

$$C_S = (\%) \frac{\sqrt{P_{\text{O}_2}}}{\sqrt{P_{\text{S}_2}}} \quad (3.6)$$

Считая, что шлак находится в равновесии с газовой и металлической фазами, получим [32]



$$\sqrt{P_{O_2}} / \sqrt{P_{S_2}} = a_{[O]} K_s / a_{[S]} K_o, \quad (3.7)$$

где K_o – константа равновесия кислорода; P_{O_2} и P_{S_2} – парциальные давления кислорода и серы соответственно.

Из последнего уравнения путем преобразований получаем формулу для определения равновесного коэффициента распределения серы:

$$L_s = (\% S) / (\% S) = C_s \gamma_s K_o / a_{[O]} K_s, \quad (3.8)$$

где γ_s – коэффициент активности серы в металле.

Учитывая, что $(O_2) = 2[O]$, а стандартный термодинамический потенциал для этой равновесной реакции равен:

$$\Delta G^\circ = -56\ 000 - 1,381 \text{ и } (S_2) = 2[S], \text{ а } \Delta G^\circ = -63\ 040 + 10,541,$$

получаем формулу для определения “фактической емкости шлака по сере” [192]

$$\ddot{\Theta}_s = (\% S) / (\% S) (a_{[O]} / a_{[S]}) 10^{(770/T)-1,3}. \quad (3.9)$$

Активность кислорода в расплавленном металле можно рассчитать из реакции:



Принимаем, что $\Delta G^\circ = -28900 + 12,511$, тогда уравнение равновесия этой реакции имеет вид [53]

$$\lg [\% O] = \frac{6320}{T} + 2,734, \quad (3.11)$$

где [% O] – предел растворимости кислорода в расплавленном металле. Отсюда

$$a_{[O]} = a_{FeO} 10^{(-6320/T)+2,734}. \quad (3.12)$$

Значения K_s рассчитывают по уравнению (3.2), а $K_o = 0,084$ для 1873 К взято из данных, полученных в работе [169].

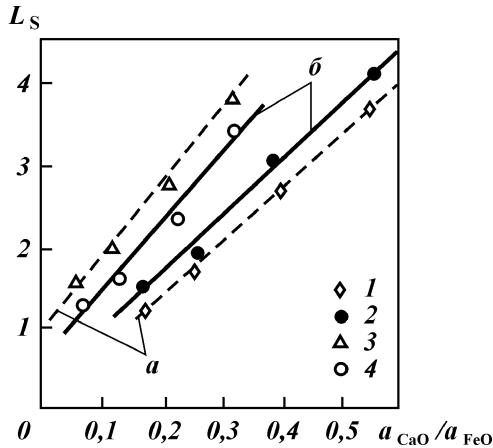
Коэффициент активности серы в металле можно рассчитать по уравнению [54]

$$\lg \gamma_{[S]} = l_s^A [\% A] + l_s^B [\% B] + l_s^i [\% i] + \dots, \quad (3.13)$$

где l_s^A, \dots, l_s^i – параметры взаимодействия; A, B, ..., i – содержание элементов в металле, %.

Результаты расчетов равновесных коэффициентов распре-

Рис. 3.5. Зависимость коэффициента распределения серы от отношения $a_{\text{CaO}}/a_{\text{FeO}}$:
 а – расчетное равновесное распределение; – фактическое. Электроды: 1, 2 – У1-У4; 3, 4 – А1-А4



деления серы для рассматриваемых шлаков, выполненных по уравнениям (3.8)–(3.13), приведены на рис. 3.5. Там же нанесены фактически полученные данные и определенные по выражению $L_s = (\% \text{ S}) / [\% \text{ S}]$ на основании результатов измерений (см. табл. 3.2).

Из рис. 3.5 видно, что при сварке экспериментальными электродами с покрытием фтористокальциевого вида система “металл – шлак” отклоняется от состояния равновесия по сере на 8–15 % при $a_{\text{CaO}}/a_{\text{FeO}} = 0,1–0,55$. Невысокая обессернивающая способность шлаковых систем электродов отечественного (УОНИ-13/55, ВСФС-50) и импортного (АНО-9, LB-26, LB-52V) производства объясняется низкой активностью CaO и, наоборот, высокой активностью FeO, отношение которых для этих электродов соответственно равно: 0,01; 0,017; 0,084; 0,06; 0,05.

Для выяснения степени влияния различных оксидов и фторида кальция, дополнительно вводимых в покрытие опытных электродов УОНИ-13/55, (а следовательно, и в шлак, образующийся при сварке), на коэффициент термодинамической активности γ_{FeO} шлака, нами были проведены дополнительные эксперименты. Коэффициент термодинамической активности компонента шлака FeO определяли по соотношению $\gamma = a/N$, где a – активность FeO, N – мольная доля FeO в шлаке. Результаты расчетов представлены на рис. 3.6.

Из рис. 3.6 видно, что величину γ_{FeO} повышают добавки CaO и MgO. Добавка CaF₂ до 20 % практически не влияет на коэффициент, в то время как добавки SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ и MnO уменьшают γ_{FeO} , причем их действие усиливается в следую-

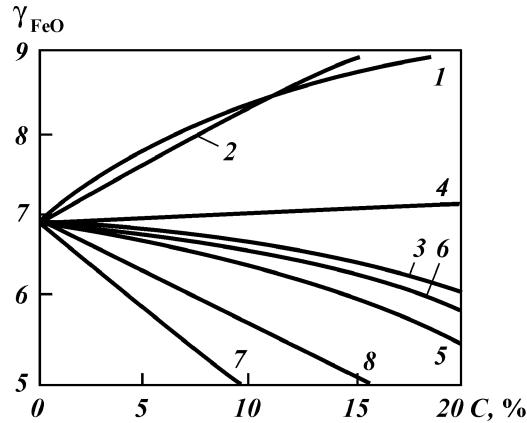


Рис. 3.6. Зависимость коэффициента термодинамической активности γ_{FeO} от содержания С компонентов в шлаке:
 1 – MgO; 2 – CaO;
 3 – MnO; 4 – CaF₂; 5 – Al₂O₃; 6 – TiO₂; 7 – FeO; 8 – SiO₂

щей последовательности: MnO → TiO₂ → Al₂O₃ → SiO₂. Полученные данные хорошо согласуются с результатами расчетов, приведенными в работе [54].

Поэтому при разработке шлаковой системы новых электродов, предназначенных для сварки ответственных конструкций, нами учитывались полученные результаты. Так, снижены содержания CaO и MgO на 15–20 %, а увеличены концентрации TiO₂ и Al₂O₃ в 1,5–2 раза по сравнению с электродами УОНИ. Указанные содержания компонентов в шлаках новых электродов были достигнуты благодаря снижению соотношения CaCO₃/CaF₂, введению в покрытие алюмосиликатов (полевого шпата), ферротитана и ферросилиция. Кроме того, ограничено содержание окислов Fe в шлаке (не более 2,5 %), что достигается повышенными требованиями к содержанию окислов железа в сырьевых материалах, а также к чистоте поверхности сварочной проволоки, используемой для изготовления электродов (исключаются ржавчина, окалина и т.п.).

Результаты химического и рентгеноспектрального измерений шлаков электродов АНО-25...28 приведены в табл. 3.4. Там же представлены расчетные значения термодинамической активности компонентов, выполненные для температуры 1873 К. Для сравнения приведены данные для шлаков отечественных и импортных электродов известных фирм.

Анализ расчетных значений термодинамической активности компонентов шлаков отечественных и зарубежных электродов показал (см. табл. 3.4), что наиболее глубокую десульфурацию наплавленного металла осуществляют шлаки электродов марок АНО-25...28 и АНО-Т ($[S]_{\text{Me}} = 0,014\text{--}0,019\text{ \%}$).

Таблица 3.4

Химический состав и активности компонентов шлака

Марка электрода	Содержание % (весовых)											$\frac{a_{CaO}}{a_{FeO}}$	$(S)_{ш}, \%$	$[S]_{Me}, \%$	$L_S = \frac{(\% S)}{[\% S]}$
	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	CaF ₂	SiO ₂	MnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	NiO				
AHO-25	6,0 0,012	6,2 0,0002	2,0 0,268	32,1 0,104	21,7 1,122	23,3 0,021	4,2 0,014	0,9 0,0021	2,2 H.O.	1,1 H.O.	0,36 И.О.	0,388	0,068	0,016	4,25
AHO-26	6,1 0,011	5,8 0,0003	2,3 0,244	32,3 0,098	21,3 1,181	23,7 0,019	4,1 0,012	1,0 0,0024	2,1 H.O.	1,0 H.O.	-И.	0,402	0,072	0,017	4,24
AHO-27	6,1 0,009	5,9 0,0003	2,2 0,231	32,3 0,087	21,5 1,213	23,5 0,023	4,4 0,016	0,9 0,0022	2,0 H.O.	0,9 И.О.	-И.	0,376	0,074	0,017	4,35
AHO-28	4,9 0,008	5,5 0,0002	2,5 0,286	34,8 0,091	19,9 1,172	24,6 0,025	4,7 0,018	0,8 0,0018	2,1 H.O.	0,8 H.O.	-	0,318	0,066	0,019	3,47
AHO-T	10,3 0,013	2,3 0,0001	2,3 0,249	50,5 0,122	9,5 0,522	20,8 0,017	2,3 0,007	1,0 0,0017	1,0 H.O.	-	-	0,490	0,070	0,014	5,0
Ychwarz3K	12,0 0,0072	1,9 0	3,1 0,315	26,1 0,036	30,8 1,284	20,4 0,018	3,4 0,009	- -	1,5 H.O.	0,8 H.O.	-	0,114	0,068	0,034	2,0
OK 38.65	3,3 0,010	1,0 0	4,2 0,408	24,3 0,032	30,2 1,113	28,7 0,032	6,4 0,026	- -	0,5 H.O.	1,4 H.O.	-	0,078	0,076	0,036	2,11
LB-52U	9,5 0,0034	3,8 0,0002	5,8 0,471	44,0 0,161	6,9 0,481	33,4 0,038	4,7 0,020	- -	1,3 H.O.	0,6 H.O.	-	0,342	0,0078	0,024	3,25
УОНИ-13/55	3,8 0,013	- -	9,85 0,602	31,99 0,006	21,4 1,37	27,96 0,066	4,98 0,009	- -	- -	- -	-	0,01	0,0882	0,037	2,38
ВСФС-50	11,84 0,0002	1,39 H.O.	7,64 0,707	23,73 0,012	9,61 1,149	23,61 0,019	5,61 0,025	16,57 0,022	- -	- -	-	0,017	0,0824	0,033	2,50
AHO-9	- -	3,27 H.O.	5,16 0,487	51,21 0,041	7,18 0,493	25,82 0,036	4,10 0,015	3,27 0,0128	- -	- -	-	0,084	0,0712	0,029	2,46
LB-26	1,42 0	3,95 И.О.	5,13 0,485	50,18 0,030	5,78 0,433	27,27 0,007	4,04 0,013	2,23 0,0045	- -	- -	-	0,062	0,064	0,032	2,0
LB-52V	3,73 0,0002	3,66 H.o.	4,07 0,401	49,74 0,022	5,06 0,475	28,81 0,014	2,26 0,006	1,66 0,002	- -	- -	-	0,055	0,068	0,031	2,19

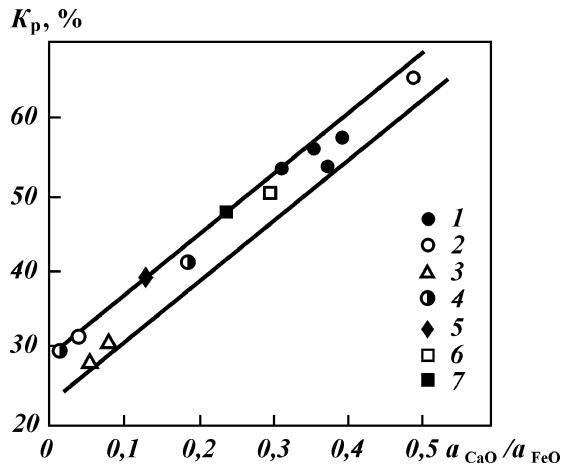


Рис. 3.7. Зависимость коэффициента рафинирования наплавленного металла от отношения $a_{\text{CaO}}/a_{\text{FeO}}$ в шлаках:
 1 – АНО-25, 26, 27, 28, 11; АНО-Т; 2 – УОНИ, ТМУ-21; 3 – ВСФС-50;
 4 – АНО-9; 5 – ДСК-50; 6 – 48Н-13; 7 – АНО-15

Так как электроды АНО-Т предназначены для сварки корня шва неповоротных стыков трубопроводов, они позволяют обеспечивать низкое содержание серы в металле шва, а следовательно, высокую стойкость металла против зарождения очагов коррозионных повреждений, которыми являются сульфидные и окиссультфидные включения.

Нами проводилась также оценка способности шлаков очищать металл расплавленной ванны от серы по общепринятому показателю – коэффициенту рафинирования (степени десульфурации)

$$K_p = \frac{[S]_{\text{исх}} - [S]_{\phi}}{[S]_{\text{исх}}} \cdot 100 \%, \quad (3.14)$$

где $[S]_{\text{исх}}$ и $[S]_{\phi}$ – соответственно исходная (расчетная) и аналитическая (определенная химическим анализом) концентрация серы в наплавленном металле. Величину $[S]_{\text{исх}}$ рассчитывали для электродов, составы покрытий которых известны, с учетом содержания серы в сварочной проволоке, ферросплавах, железном порошке и минеральном сырье.

Результаты расчетов и аналитических измерений приведены на рис. 3.7. Видно, что с увеличением отношения $a_{\text{CaO}}/a_{\text{FeO}}$ степень десульфурации наплавленного металла возрастает и при $a_{\text{CaO}}/a_{\text{FeO}} = 0,35–0,50$ составляет 58–67 %.

ДЕСУЛЬФУРАЦИЯ НАПЛАВЛЕННОГО МЕТАЛЛА С ПОМОЩЬЮ БАРИЯ

Известно, что железо и сера образуют неограниченные растворы в жидким состоянии и обладают очень малой растворимостью в твердом. Предельная растворимость серы в γ -Fe при температуре 1365 °C составляет 0,05 %, а при $t = 1000$ °C – 0,013 %. В α -Fe растворимость серы незначительна: при $t = 18$ °C равна 0,002–0,003 %. При охлаждении сварочной ванны в результате избирательной кристаллизации сера, растворенная в расплавленном металле, концентрируется в остающейся жидкости. В процессе последующей кристаллизации сера выделяется на границах зерен металла в виде легкоплавких соединений в смеси с окислами железа (сульфидные и окси-сульфидные), с температурой их плавления ~980 °C. Кроме того, сера по сравнению с другими элементами наиболее склонна к сегрегации – коэффициент сегрегации ее равен 0,8 [103].

Известно, что включения сульфидов понижают механические свойства стали (относительные сужения и удлинения) и сопротивление хрупкому разрушению. Сульфиды отрицательно влияют на хладостойкость стали (повышается порог хладноломкости и понижается ударная вязкость). Особенно сильно это проявляется при содержании серы в металле, превышающем 0,002–0,005 %, т.е. предел растворимости серы в твердой стали. Повышение содержания серы в углеродистой стали на 0,001 % в диапазоне 0,002–0,005 % вызывает снижение ударной вязкости на 20–30 % при температуре –40...–60 °C [103].

При сварке покрытыми электродами сера попадает в расплавленную ванну из основного и электродного металла и из покрытия. Несмотря на низкое содержание серы в основном металле, ее концентрация в шве может достигать опасного для качества шва и коррозионной стойкости уровня. Поэтому десульфурация сварочной ванны имеет большое практическое значение.

При сварке покрытыми электродами основного вида десульфурация металла шва происходит вследствие перехода серы в шлак. Степень этого перехода зависит главным образом от основности шлака. Ранее нами установлено, что степень десульфурации металла шва определяется термодинамической активностью окислов кальция и железа. Выявлено, что оптимальное с металургической точки зрения отношение a_{CaO}/a_{FeO} , равное 0,35–0,50, обеспечивает низкое содержание серы в наплавленном металле (не более 0,020 %), причем коэффициент рафинирования сварочной ванны составляет 58–67 %. Повышение

отношения $a_{\text{CaO}}/a_{\text{FeO}}$ в шлаках и обеспечение высокой степени десульфурации расплавленного металла на практике достигается увеличением содержания окислов Ti, Si и Al путем введения в электродное покрытие алюмосиликатов (полевого шпата), FeTi и FeSi при одновременном ограничении в допустимых пределах концентрации окислов Fe (до 3–4 %), Ca (до 30 %) и Mg (до 1–2 %).

Однако выдержать в производственных условиях столь узкий диапазон концентраций различных компонентов и их соотношений зачастую не представляется возможным, поэтому необходим поиск дополнительных путей снижения серы в сварном шве. Одним из альтернативных методов такого снижения серы в наплавленном металле является введение в покрытие электродов основного вида бария в виде металлического порошка.

Для проверки эффективности этого метода нами были проведены дополнительные исследования.

В экспериментах использовали электроды с двухслойной конструкцией покрытия АНО-Д [114], в наружный слой которого вводили барий металлический. Покрытие наносили на стержень из проволоки Св-08А диаметром 4 мм; коэффициент массы покрытия $K_{\text{м.п.}} = 45 \%$. Хотя легирование через проволоку с металлургической точки зрения лучше (более высокий коэффициент перехода легирующих элементов в сварочную ванну), однако вследствие высокой трудоемкости изготовления специально легированной сварочной проволоки, а также склонности легированных стержней к перегреву при сварке из-за повышенного удельного электрического сопротивления (введение 0,05–0,1 % Ba в сварочную проволоку Св-08Г2С увеличивает ее удельное электрическое сопротивление в 1,7–1,8 раза), нами был выбран второй путь – легирование металла шва через электродное покрытие.

Для обеспечения постоянного химического состава наплавленного металла содержание ферросплавов в покрытии экспериментальных электродов корректировали в зависимости от вводимого в покрытие бария. Таким образом, удалось достичь практически одинакового раскисления наплавленного металла (табл. 3.5).

Опытные электроды изготавливали на калиево-натриевом жидкоком стекле плотностью 1,5 г/см³ с модулем 2,78.

Первоначально с помощью стандартной методики определяли значение критических растягивающих напряжений образцов, вырезанных из сварных швов в продольном направлении. Результаты испытаний показаны на рис. 3.8.

Таблица 3.5

Химический состав наплавленного металла

Вариант покрытия	Содержание бария в покрытии, %	Содержание элементов, %				
		C	Si	Mn	[O]	Ba
1	0,5	0,077	0,46	1,12	0,042	0,0010
2	1	0,078	0,43	1,10	0,036	0,0020
3	2	0,082	0,42	0,98	0,035	0,0025
4	3	0,089	0,47	1,14	0,038	0,0038
5	4	0,084	0,49	1,05	0,031	0,0046
6	5	0,085	0,43	1,07	0,034	0,0057

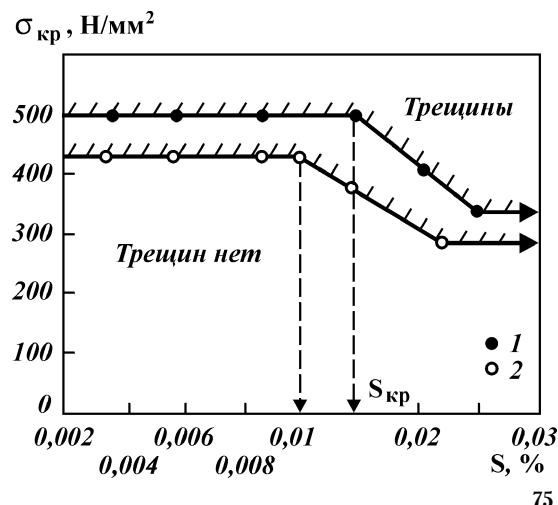
Видно, что критическое содержание серы в наплавленном металле составляет от 0,010 до 0,015 % для сталей 09Г2С и 17Г1С. Величина p_{kp} соответствует критическому значению растягивающих напряжений, при котором происходят зарождение и рост трещины вплоть до разрушения.

Для изучения механических свойств сварных швов определяли ударную вязкость на образцах с надрезом по Шарпи (тип IX по ГОСТ 6996–66), а также критические коэффициенты интенсивности напряжений K_{1c} (МПа · м^{1/2}) и раскрытия трещины δ_c (мм), характеризующие сопротивляемость металла шва раскрытию трещин.

Для изготовления образцов опытными электродами были сварены стыковые соединения стали 09Г2С; разделка кромок и технология сварки – по ГОСТ 9466–75 (вариант Б). Надрез на испытуемых образцах наносили по центру сварного шва.

Усталостные трещины в образцах “выращивали” с помощью гидропульсатора при частоте нагружения 10–15 Гц и ко-

Рис. 3.8. Зависимость критического растягивающего напряжения от содержания растворенной серы в сварном шве.
Стали: 1 – 17Г1С, 2 – 09Г2С



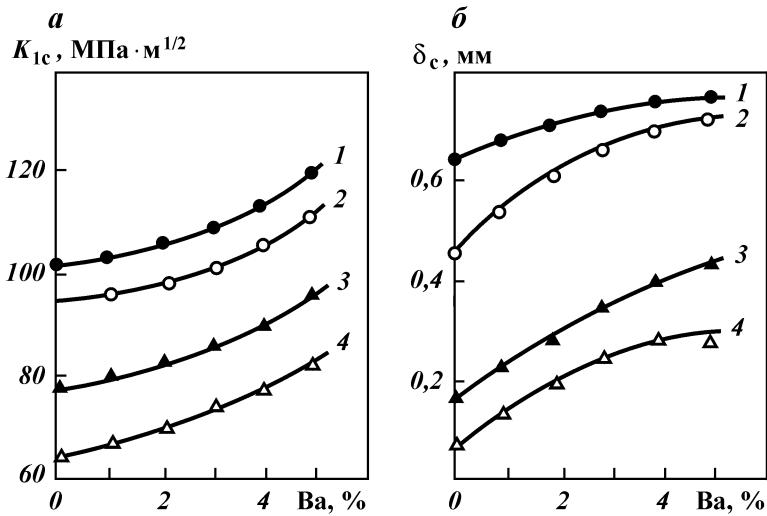


Рис. 3.9. Зависимость коэффициентов K_{1c} (а) и δ_c (á) от содержания бария в электродном покрытии:
1 – 4 – температура испытаний соответственно равна: 20, -20, -40 и -70 °C

эффективенте асимметрии цикла 0,1–0,2. Испытания по определению параметров вязкости разрушения проводили по стандартной методике.

Результаты измерений приведены на рис. 3.9 и в табл. 3.6, 3.7 и 3.8. В табл. 3.8 дан химический состав металла, наплавленного опытными электродами.

Из данных табл. 3.6 и 3.8 видно, что при введении бария в электродное покрытие уменьшается содержание серы в наплавленном металле. Так, при введении в опытные покрытия 1–3 % бария (его содержание в наплавленном металле изменяется в диапазоне 0,002–0,004 %), количество серы уменьшается до 0,008–0,012 %. При использовании опытных электродов (без добавок бария в покрытии) содержание серы в металле в среднем равно 0,024 %.

Уменьшение содержания серы в наплавленном металле благоприятствует повышению показателей вязкопластических свойств сварных швов (KCV , K_{1c} , δ_c), особенно заметному при отрицательной температуре. В частности, нами установлено, что снижение в наплавленном металле на сталях 09Г2С и 17Г1С содержания серы с 0,024 до 0,008 % повышает вязкопластические характеристики в 1,5–2 раза (см. рис. 3.9 и табл. 3.7).

Таблица 3.6

Содержание серы в наплавленном металле и его ударная вязкость

Вариант покрытия	Содержание бария в покрытии, %	Содержание серы в наплавленном металле, %	Ударная вязкость при -70 °C, Дж/см ²
1	0,5	0,018–0,025	35–37
2	1	0,009–0,015	38–45
3	2	0,007–0,012	48–58
4	3	0,006–0,010	42–55
5	4	0,007–0,011	27–40
6	5	0,005–0,012	15–19

Таблица 3.7

Ударная вязкость металла шва

Вариант покрытия	Содержание бария в покрытии, %	KCV, Дж/см ² , при температуре, °C			
		+20	-20	-40	-60
2	1	199–220	135–161	72–83	61–65
		158–192	130–158	79–87	58–62
3	2	180–195	137–149	74–89	63–68
		160–175	132–151	70–84	60–67
4	3	164–182	129–140	77–89	59–65
		169–184	130–142	72–92	58–69
АНО-Д	–	145–165 144–172	89–120 80–118	40–58 42–52	6–15 8–22

Причина. В числителе даны значения для стали 09Г2С, в знаменателе – для 17Г1С.

Таблица 3.8

Химический состав наплавленного металла

Вариант покрытия	Содержание бария в покрытии, %	Содержание элементов, %					
		C	Si	Mn	S	P	Ba
2	1	0,085	0,32	0,91	0,012	0,014	0,0020
3	2	0,087	0,33	1,01	0,010	0,016	0,0025
4	3	0,094	0,31	1,05	0,008	0,017	0,0040
АНО-Д	–	0,090	0,34	0,98	0,024	0,023	–

Обращает на себя внимание то (см. рис. 3.8), что порог критических напряжений, вызывающих зарождение и рост микротрещин, может быть максимально повышен при снижении содержания растворенной в металле серы (не более 0,015–0,018 %).

Известно, что распространение зародившейся трещины соответствует второй стадии макропроцесса коррозионного раз-

рушения. Долговечность металлоконструкций определяется в основном скоростью распространения трещины, которая зависит от наличия в структуре неметаллических включений, в частности сульфидов и окиси сульфидов, число которых зависит от количества растворенной серы.

Нами изучалась скорость распространения трещины на образцах размером $200 \times 200 \times 8$ мм, которые имели односторонний вырез длиной 100 мм вдоль оси шва. Инициатором микротрещины служил надрез длиной 2 мм с радиусом в вершине $\sim 0,10$ мм. Испытаниям подвергались три серии образцов со следующей концентрацией серы: 1 – 0,035 %; 2 – 0,020 %; 3 – 0,010 %.

Испытание образцов на циклическое растяжение проводили на машине МУП-20 с частотой нагружения 400 циклов в 1 мин при коэффициенте асимметрии цикла $\Gamma = 0,15$. Нагрузка, равная 50 кН, дает возможность развиваться микротрещине по длине до 40–50 мм, после чего происходит статическийлом образца. Контроль распространения трещины осуществлялся визуально с помощью микроскопа и нанесенной на шлифовальную поверхность образца делительной сетки с шагом 1 мм. По результатам измерений построены графики зависимости скорости распространения трещины dI/dN от циклического коэффициента интенсивности напряжений ΔK_1 (рис. 3.10).

Из анализа данных рис. 3.10 видно, что с увеличением ко-

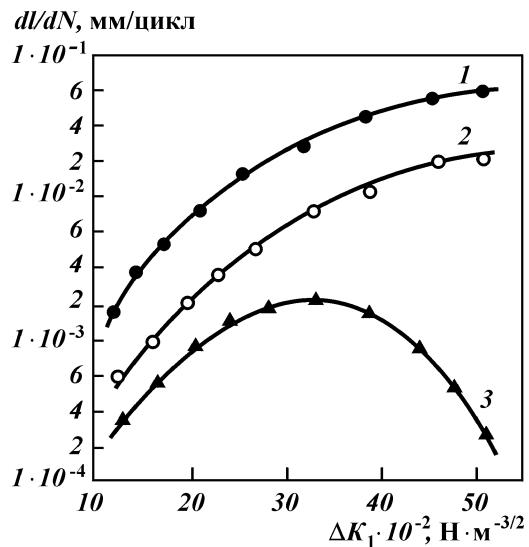


Рис. 3.10. Скорость распространения трещины в сварных образцах с переменным содержанием растворенной серы (в %):
1 – 0,035; 2 – 0,020;
3 – 0,010

эффидиента интенсивности напряжений в вершине микротрешины возрастает скорость распространения ее для образцов с содержанием серы 0,020–0,035 %, причем скорость роста трещины для образцов с содержанием серы 0,020 % ниже, нежели в образцах первой серии.

Обращает на себя внимание график для образцов с низким содержанием серы – он имеет характерную особенность, которая заключается в обратной зависимости между скоростью распространения трещины и коэффициентом K_1 , т.е. с увеличением длины микротрешины происходит замедление ее роста (см. рис. 3.10). При нагрузке 60 кН максимальная длина трещины составила 15 мм и дальнейшего ее роста не наблюдалось. После $(0,8\text{--}1,2)\cdot10^{-6}$ циклов нагружения образцы третьей серии разрушались в захватной части.

Таким образом, зафиксировано значительное влияние исходного содержания серы на трещиностойкость сварного соединения. Полученные закономерности нашли подтверждение и при оценке трещиностойкости сварных соединений в условиях малоциклового нагружения.

Исследовали (с помощью диаграмм разрушения) кинетику локального разрушения в ЗТВ сварных соединений при малоцикловом нагружении. Для этого из сварных соединений (основная сталь – 09Г2С) изготавливали призматические образцы сечением 20×12 мм и длиной 160 мм с поперечным расположением сварного шва. В зоне сплавления основного металла и шва механическим способом наносили один краевой полукруглый надрез типа Менаже глубиной 1 мм в плоскости, перпендикулярной к действию главного напряжения при изгибе образца.

Образцы испытывали при температуре 22 °С в жестком режиме нагружения изгибом до заданной начальной амплитуды деформаций $E_a = 0,5 \%$ с трапециoidalной формой цикла – в соответствии с методикой [151]. Длительность полуцикла растяжения ϵ составляла 12 ч; продолжительность полуцикла сжатия – 10 мин. Скорость V роста трещины определяли путем численного дифференцирования плавной зависимости $C = f(N)$, где C – глубина трещины. Полученную диаграмму в равномерных координатах $V = f(N)$ аппроксимировали кусочно-прямолинейными участками с различным наклоном, точки пересечения которых характеризуют моменты увеличения или уменьшения скорости роста трещины.

Сопоставление скорости роста трещины в сварных соединениях позволяет выявить материалы, наиболее стойкие против развития локального разрушения в ЗТВ (рис. 3.11).

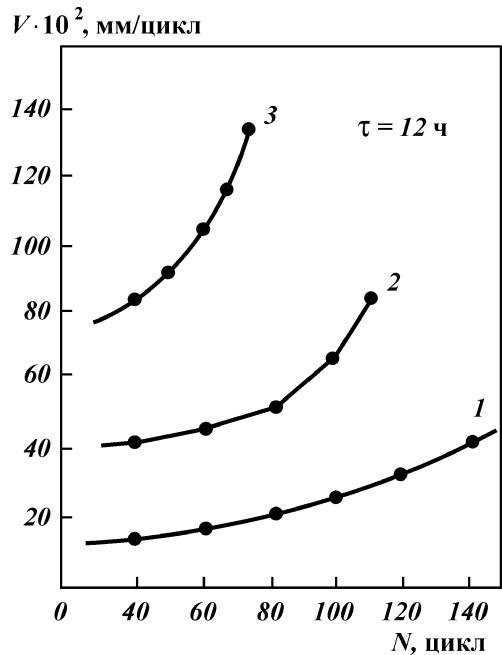


Рис. 3.11. Скорость роста трещины в сварных образцах с переменным содержанием растворенной серы (в %):
1 – 0,010; 2 – 0,020; 3 – 0,035

Так, для образцов с концентрацией серы 0,035 % после 70 циклов деформирования скорость роста трещины составила $120 \cdot 10^{-2}$ мм/цикл. По отношению к соответствующим показателям образцов серии 2 ($S = 0,020\%$) это в 2,5 раза больше.

Для образцов серии 3 ($S = 0,010\%$) разрушение происходит при 150 циклах, причем скорость роста трещины составляет $45 \cdot 10^{-2}$ мм/цикл, в то время как образцы серии 2 разрушаются при 100 циклах, а скорость распространения трещины равна $85 \cdot 10^{-2}$ мм/цикл. Эти результаты качественно коррелируют с данными рис. 3.8 и 3.10.

Металлографические исследования показали, что металл сварных швов характеризуется однородной аустенитно-ферритной структурой, неметаллических включений типа сульфидов и оксисульфидов Fe, Mn и Ва не наблюдается, а если они имеются, то мелкодисперсны и глобулярной формы (табл. 3.9).

Поэтому наплавленный металл, содержащий серу в количестве $\leq 0,020\%$, характеризуется высокой деформационной способностью и трещиностойкостью при циклических нагрузках.

Таблица 3.9

**Количество неметаллических включений в наплавленном металле
в поле зрения площадью 2 мм²**

Содержание серы в металле шва, %	Общая доля вклю- чений, %	Размер включений, мкм							
		>1,0 (всего)	1–1,5	1,5–2	2–2,5	2,5–3	3–3,5	3,5–4	>4,0
0,010	0,054	1149	847	110	82	36	29	13	4
0,020	0,18	1415	1210	151	115	44	38	16	12
0,035	0,22	2489	1874	253	124	68	51	28	56

Причина. Неметаллические включения в наплавленном металле определяли на установке "Квантимет-720".

Учитывая, что сера вызывает сульфидное растрескивание сварных соединений, эксплуатируемых в агрессивных средах, мы проводили испытания образцов на сульфидное растрескивание по методике, соответствующей стандарту NACE TM-01-77 [205]. В качестве среды служил насыщенный сероводородом раствор, содержащий 5 % NaCl и 0,5 % уксусной кислоты. При этом содержание H₂S составляло 5,0 г / л. Начальное значение pH составляло 3,8, конечное – 4,1.

Температура среды –24 °C, базовое время испытаний 680 ч. Все образцы испытывали при напряжении, равном 0,8 предела текучести основного металла (сталь 09Г2С), который определяли при разрыве трех образцов на воздухе. Образцы вырезали из сварных проб (расположение образцов поперек шва), они имели посередине кольцевую проточку, расположенную на оси шва.

Испытания проводили методом непрерывной деформации до разрушения (с малой скоростью $s = 2 \cdot 10^{-6}$ с⁻¹) в коррозионной среде. Результаты испытаний на коррозионное сульфидное растрескивание приведены на рис. 3.12. Видно, что низкое содержание растворенной серы (менее 0,020 %) благоприятно влияет на стойкость металла против сульфидного растрескивания, причем эта тенденция проявляется так же, как и при исследованиях на трещиностойкость металла шва и ЗТВ в условиях циклических нагрузений. Такая аналогия, на наш взгляд, не случайна и свидетельствует о том, что снижение содержания серы в наплавленном металле благоприятствует получению чистой по неметаллическим (сульфидным и окси-сульфидным) включениям структуры и торможению процессов зарождения и роста микротрещин коррозионного характера. Полученные результаты свидетельствуют о высокой десульфурирующей способности бария, вводимого в электродное покрытие.

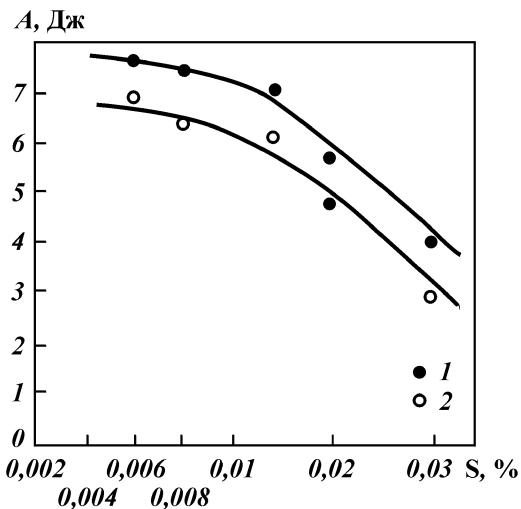


Рис. 3.12. Работа разрушения сварных швов с переменным содержанием растворенной серы. Среда NaCe.
Стали: 1 – 17Г1С, 2 – 09Г2С

Оценим роль бария в снижении содержания растворенной в металле серы с помощью термодинамического анализа процесса обессеривания расплавленного металла шлаком, образующимся при сварке фтористокальциевыми электродами.

Известно, что метод окисления, успешно применяемый для обессеривания металла в сталеплавильных печах, не пригоден для удаления серы из металла при сварке, так как должна выгорать вредная примесь (серы) без существенного окисления железа, т.е. необходимо, чтобы полностью завершились реакции



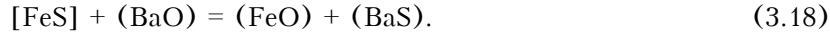
$$\lg K_{3.16} = \frac{3700}{T} - 6,41, \quad (3.17)$$

откуда $K_{3.16} \ll 1$. Это значит, что сера обладает меньшим сродством к кислороду, чем Fe, и для ее удаления из металла окислительным рафинированием отсутствуют термодинамические предпосылки.

Десульфурация (обессеривание) расплавленного металла производится переводом серы в шлак с помощью элементов, способных давать более прочные и значительно в меньшей степени растворимые в жидким металле сульфиды, чем соединение FeS (например, CaS, MgS, MnS, Na₂S и др.).

Среди таких элементов Ca и его окись CaO являются наиболее подходящим материалом, обладающим к тому же высокой обессеривающей способностью. Однако в связи с меньшей летучестью барий имеет некоторые преимущества перед Ca.

Процесс десульфурации сводится к взаимодействию шлака, содержащего BaO, с жидким металлом по реакции



Константа равновесия

$$K_S = \frac{a_{\text{FeO}} a_{\text{BaS}}}{a_{\text{BaO}} a_{\text{FeS}}} = \frac{\gamma_{\text{FeO}}(\text{FeO}) \gamma_{\text{BaS}}(\text{BaS})}{\gamma_{\text{BaO}}(\text{BaO}) f_{\text{FeS}}[\text{FeS}]}, \quad (3.19)$$

где γ и f – коэффициенты активности соединений в шлаке и металле соответственно. После замены (BaS) и [FeS] на (S) и [S], получим

$$K_{3.18} = \frac{\gamma_S(S) \gamma_{\text{FeO}}(\text{FeO})}{f_S[S] \gamma_{\text{BaO}}(\text{BaO})}. \quad (3.20)$$

Обессеривающую способность шлака оценивают коэффициентом распределения серы:

$$L_S = \frac{(S)}{[S]} = K_{3.18} = \frac{f_S \gamma_{\text{BaO}}(\text{BaO})}{\gamma_S \gamma_{\text{FeO}}(\text{FeO})}. \quad (3.21)$$

Видно, что L_S возрастает с увеличением активности BaO, т.е. основности шлака, и со снижением активности FeO (его окислительной способности).

Результаты рентгеноструктурного анализа шлаков, полученных при плавлении исследуемых электродных покрытий, показали, что содержание окиси Ba (BaO) в шлаках не превышает 5–10 %, в то время как окислы CaO составляют 30–40 %. Поэтому реакция (3.18), на наш взгляд, играет второстепенную роль в извлечении серы из металла в шлак. Основная реакция обессеривания будет протекать в расплавленной ванне и согласно современным представлениям об ионной структуре жидких шлаков, она будет иметь следующий вид:



Коэффициент распределения серы

$$L_S = \frac{a(\text{Ba}^{2+}) a(\text{S}^{2-})}{a_{[\text{S}]}^2} = \frac{N(\text{Ba}^{2+}) N(\text{S}^{2-}) f(\text{Ba}^{2+}) f(\text{S}^{2-})}{[\text{S}] f_S}. \quad (3.23)$$

Видно, что увеличению коэффициента распределения серы между шлаком и металлом, т.е. степени десульфурации, способствуют понижение мольной доли анионов серы N_s^{2-} и повышение мольной доли анионов кислорода N_o^{2-} в шлаке.

Обессеривающая способность шлака существенно зависит от его состава. Пусть шлак состоит из простых катионов Me^{2+} и анионов O^{2-} (рис. 3.13). Сера будет в какой-то мере переходить в шлак, где она находится в анионной форме S^{2-} . Каждый атом S уносит по два электрона из металла, в результате чего в нем получаются избыточные положительные заряды, а в шлаке – отрицательные: на границе раздела фаз возникает двойной электрический слой и скачок потенциала.

Для перехода в шлак макроскопических количеств серы необходимо, чтобы в то же время протекали процессы, устраниющие накопление зарядов на границе раздела фаз и снижающие скачок потенциала.

Таким компенсирующим процессом служит перемещение катионов Fe^{2+} и Ba^{2+} , которые сопровождают анионы S^{2-} при их поступлении из металла в шлак, что равносильно переходу через границу раздела фаз FeS и BaS :



Одновременно в другом направлении движутся анионы O^{2-} в сопровождении Fe^{2+} и Ba^{2+} :



Суммируя эти превращения, получим:



Двойной электрический слой, возникающий при перемещении серы из металла в шлак (рис. 3.13, а) и тормозящий это перемещение, не препятствует переходу анионов O^{2-} в противоположном направлении. Это снижает разность потенциалов на границе раздела фаз и обеспечивает поступление дополнительного числа ионов серы из металла в шлак до достижения системой термодинамического равновесия.

Следовательно, анионы S^{2-} и O^{2-} переходят из одной фазы в другую не обязательно в сопровождении катионов Fe^{2+} и Ba^{2+} , компенсирующим процессом может быть и встречное движение одноименных ионов – серы из металла в шлак, а

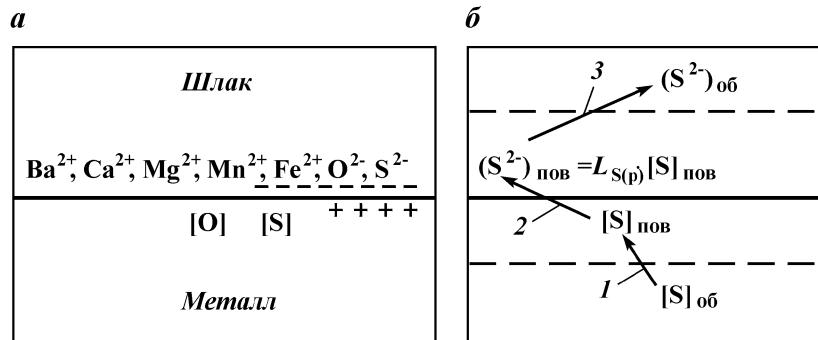


Рис. 3.13. Схема перехода ионов в процессах обессеривания (а) и схема перевода серы в жидких фазах (б).
Цифры у стрелок – стадии процесса

кислорода в обратном направлении (рис. 3.13, а). Для реакции (3.28) константа равновесия

$$K_{3.28} = \frac{a_{\text{S}^{2-}} a_{\text{O}^{2-}}}{a_{\text{S}} a_{\text{O}^{2-}}} = \frac{\gamma_{\text{S}^{2-}} f_{\text{O}} [\text{O}]}{f_{\text{S}} [\text{S}] \gamma_{\text{O}^{2-}}}, \quad (3.29)$$

коэффициент распределения серы:

$$L_{\text{S}} = \frac{(\text{S}^{2-})}{[\text{S}]} = K_{3.28} \frac{(\text{O}^{2-})}{[\text{O}]} \frac{f_{\text{S}} \gamma_{\text{O}^{2-}}}{\gamma_{\text{S}^{2-}} f_{\text{O}}}. \quad (3.30)$$

В нашем случае концентрация анионов (O^{2-}) пропорциональна содержанию всех основных окислов в шлаке, а количество кислорода в металле $[\text{O}]$ зависит от окислительной способности шлака (или содержания в нем катионов Fe^{2+}).

Если заменить часть CaO и BaO в шлаке на такое же число молей MnO или MgO , то общая концентрация анионов O^{2-} останется прежней, но вследствие неравнотенности катионов изменится прочность связи ионов O^{2-} и S^{2-} со шлаком. При одинаковом заряде радиус иона Ba^{2+} и Ca^{2+} больше, чем Mg^{2+} и Mn^{2+} (соответственно – 1,43; 1,06; 0,91 и 0,78 Å), и у Ba^{2+} и Ca^{2+} энергия взаимодействия с анионами меньше, чем у Mg^{2+} и Mn^{2+} . В этом случае усиливается связь ионов O^{2-} и S^{2-} с расплавом, тем самым уменьшаются их коэффициенты активности. Величина $\gamma_{\text{O}^{2-}}$ понижается в большей мере, чем $\gamma_{\text{S}^{2-}}$, так как анион O^{2-} меньше и сильнее взаимодействует с катионами, чем S^{2-} ($r_{\text{O}^{2-}} = 1,32$ Å, $r_{\text{S}^{2-}} = 1,74$ Å). Поэтому отношение $\gamma_{\text{S}^{2-}} / \gamma_{\text{O}^{2-}}$

(см. уравнение 3.29) уменьшается, т.е. ухудшается обессеривающая способность шлака. Из основных окислов наиболее эффективными десульфураторами являются BaO и CaO.

Присутствующие в шлаке кислотные или амфотерные окислы (SiO_2 , TiO_2 и Al_2O_3) связывают свободные анионы O^{2-} в сложные комплексы:



Это уменьшает общую концентрацию анионов (O^{2-}) и снижает коэффициент распределения серы. Из ионной теории шлаков следует, что действие окисла Si сильнее, чем Al, так как SiO_2 связывает относительно большее число анионов кислорода.

Влияние FeO на десульфурацию стали исследовано многими авторами [61, 97, 100]: установлена обратно пропорциональная зависимость между содержанием FeO в шлаке и коэффициентом распределения серы.

С точки зрения ионной теории шлаковых расплавов FeO вносит в шлак катионы Fe и анионы кислорода, которые оказывают противоположное действие на десульфурацию металла. Повышение содержания O^{2-} , т.е. увеличение общего числа анионов, согласно (3.24) и (3.26) способствует десульфурации металла. Повышение концентрации (Fe^{2+}) согласно уравнению (3.24), ухудшает десульфурацию, так как

$$L_s = \frac{a(\text{Fe}^{2+})a(\text{S}^{2-})}{a_{[\text{S}]}} = \frac{N(\text{Fe}^{2+})N(\text{S}^{2-})f(\text{Fe}^{2+})f(\text{S}^{2-})}{[\text{S}]f_s}. \quad (3.34)$$

При высоком содержании FeO в шлаке, когда велика концентрация и (O^{2-}) и (Fe^{2+}), с изменением этого содержания влияние анионов O^{2-} и катионов Fe^{2+} компенсируется. При низком содержании (FeO) его изменение вызывает незначительное изменение концентрации (O^{2-}) и существенное концентрации (Fe^{2+}).

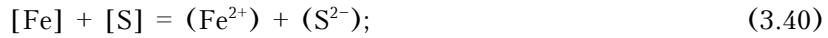
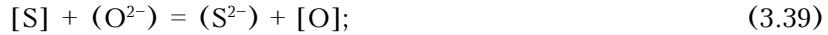
С увеличением FeO с 0,5 до 1,0 % концентрация катионов Fe^{2+} увеличивается в 2 раза, а анионов O^{2-} почти не изменяется, так как они вносятся в шлак всеми основными оксидами и в основном шлаке концентрация их велика.

При низком содержании FeO в шлаке резко проявляется его отрицательное влияние на коэффициент распределения серы между металлом и шлаком.

Наряду с реакцией (3.18) происходит перераспределение серы и кислорода между жидкими шлаком и металлом



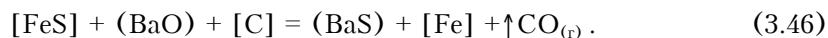
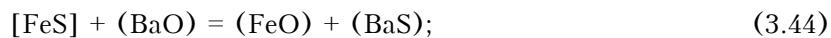
По ионной теории шлаковых расплавов



Видно, что низкая концентрация ионов кислорода в шлаке резко снижает его обессеривающую способность и очищение металла от растворенного в нем кислорода.

Из всех традиционных компонентов сварочных шлаков электродных фтористо-кальциевых покрытий наиболее существенно влияют на обессеривающую способность окислы Ba, Ca, Si и Ti: первые два ее увеличивают, а вторые — уменьшают: чем больше отношение [% (BaO+CaO)]:[% (SiO₂ + TiO₂)], тем выше и коэффициент распределения серы L_s .

В процессе плавления покрытия основного вида наряду с равновесным распределением серы между металлом и шлаком необходимо учитывать и равновесие окислов Fe с восстановителем углеродом, растворенным в расплаве. Общее взаимодействие в нашем случае описывается реакциями



Константа равновесия реакции (3.46)

$$K_{3,46} = \frac{a_{\text{BaS}} P_{\text{CO}}}{a_{\text{FeS}} a_{\text{BaO}} a_{\text{C}}}, \quad (3.47)$$

где P_{CO} ~ парциальное давление монооксида углерода.

При $a_{\text{C}} \approx 1$, введя коэффициент активности, получим

$$K_{3.46} = \frac{\gamma_S(S)P_{CO}}{f_S[S]\gamma_{BaO}(BaO)}, \quad (3.48)$$

$$\lg K_{3.46} = \frac{4970}{T} + 5,383, \quad (3.49)$$

т.е. реакция (3.46) – эндотермическая.

Так как $K_{3.46} >> 1$, то это подтверждает ранее приведенные выкладки о благоприятных предпосылках для обессеривания в сварочных шлаках высокой основности, содержащих окислы Ba и Ca.

Так как $\Delta H > 0$, то $K_{3.46}$ увеличивается с температурой незначительно в связи со сравнительно небольшой абсолютной величиной теплового эффекта реакции.

Коэффициент распределения серы

$$L_S = \frac{(S)}{[S]} = K_{3.46} \frac{\gamma_{BaO}(BaO)f_S}{\gamma_S P_{CO}} \quad (3.50)$$

увеличивается с возрастанием активности BaO и основности шлака и уменьшением величины P_{CO} .

Таким образом, полученные результаты позволили сформулировать требования к концентрации растворенной в металле сварных швов серы, существенно влияющей на трещиностойкость сварных соединений.

Для обеспечения высокой трещиностойкости сварных соединений в условиях статического и циклического нагружения как на воздухе, так и в коррозионно-агрессивных средах, содержание серы в наплавленном металле не должно превышать 0,015–0,020 %. Это достигается введением в покрытие фтористокальциевых электродов 1–3 % бария.

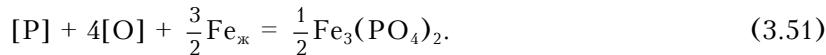
3.2. СНИЖЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА В НАПЛАВЛЕННОМ МЕТАЛЛЕ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Как установлено практикой, при сварке хладостойких низколегированных и высокопрочных сталей, из которых изготавливают ответственные металлоконструкции нефтегазовых объектов, электродами с основным видом покрытия, зачастую сварные соединения имеют низкие механические характеристики, в частности ударную вязкость при минусовых температурах, что существенно ограничивает масштабы их применения. Предварительные результаты исследований показали, что одна из главных причин ухудшения вязкопластических

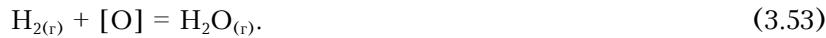
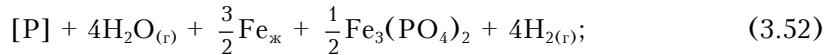
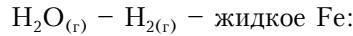
свойств – повышенное содержание фосфора в наплавленном металле.

Известно [36, 151], что фосфор является вредной примесью, ухудшающей механические свойства стали и вызывающей ее хладноломкость. Растворимость фосфора в жидким железе неограничена, а в твердых растворах железа не превышает 2,8 %. Кроме того, он относится к числу сильно ликвидирующих примесей, неравномерно распределяющихся по границам зерен металла шва. Ликвацию фосфора усиливает углерод [151]. При этом может образоваться легкоплавкая эвтектика тройного типа Fe+P+C, резко снижающая механические параметры шва. Образуется также соединение фосфид железа Fe₂P, растворимое в расплаве, что снижает сопротивляемость структуры образованию и распространению микротрещин в сварном шве.

Фосфор обладает большим сродством к кислороду, чем железо, поэтому его можно удалять из наплавленного металла методом окислительного рафинирования. Из металлургии выплавки сталей известно, что продукты выгорания элементов, растворенных в металле, обычно представляют собой не чистые окислы, а сложные соединения, содержащие окислы Fe. При окислении фосфора из металла выделяется фаза, состав которой близок к фосфату Fe – 3FeO – P₂O₅, и образующаяся по реакции



Реакция (3.51) происходит в системе



Если шлак состоит только из Fe₃(PO₄)₂, а металл из чистого Fe, то активности α_{Fe₃(PO₄)₂} и α_{Fe} равны 1; α_P = f_P · [P], f_P ≈ 1, α_P ≈ [P], где f_P – коэффициент активности фосфора в расплавленном Fe.

Константа равновесия реакции (3.53)

$$K_{3.53} = \frac{1}{[P]} \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right)^4. \quad (3.54)$$

Установлено [109], что за счет только железистых шлаков

невозможно обеспечить высокую степень дефосфорации металла. Окисел P_2O_5 обладает кислотными свойствами, и полнота удаления фосфора из наплавленного металла (так же, как и кремния) значительно возрастает с увеличением основности шлака, содержащего окись кальция.

На наш взгляд, в связи с меньшей летучестью барий имеет некоторые преимущества перед кальцием. Учитывая малую растворимость бария в жидком Fe, его действие будет кратковременным.

Для изучения высказанного предположения об эффективности использования бария для обесфосфоривания наплавленного металла потребовались дополнительные исследования.

При сварке покрытыми электродами вязкопластические свойства металла швов хладостойких сталей можно улучшить путем снижения содержания в них фосфора, например, физико-химическим воздействием на расплавленный металл шлаком, использованием более чистых по примесям сырьевых материалов, составляющих покрытие, введением в электродное покрытие веществ с большим сродством к фосфору, соединения которых нерастворимы в жидком металле и легко удаляются в шлак.

Эффективность последнего способа проверена автором при использовании двухслойного покрытия, в котором CaF_2 содержится только в наружном слое, применяющегося для улучшения сварочно-технологических свойств фтористокальциевых электродов [114]. В качестве исследуемого элемента использовали барий, который вводили в наружный слой двухслойного покрытия фтористокальциевого типа в виде металлического порошка. Базой служило покрытие электродов АНО-Д, наносимое на стержень из проволоки Св-08А диаметром 4 мм; коэффициент массы покрытия $K_{m,p} = 45\%$. Хотя легирование через проволоку с metallurgической точки зрения лучше (более высокий коэффициент перехода легирующих элементов в сварочную ванну), однако вследствие высокой трудоемкости изготовления специально легированной сварочной проволоки, а также склонности легированных стержней к перегреву при сварке из-за повышенного удельного электрического сопротивления (введение 0,05–0,1 % Ba в сварочную проволоку Св-08Г2С увеличивает ее удельное электрическое сопротивление в 1,7–1,8 раз), нами был выбран второй путь – легирование металла шва через электродное покрытие.

Для обеспечения постоянного химического состава наплавленного металла содержание ферросплавов в покрытии экспериментальных электродов корректировали в зависимос-

Таблица 3.10
Химический состав наплавленного металла

Вариант покрытия	Содержание бария в покрытии, %	Содержание элементов, %				
		C	Si	Mn	[O]	Ba
1	0,5	0,075	0,44	1,10	0,040	0,0012
2	1	0,077	0,48	1,14	0,032	0,0020
3	2	0,074	0,40	1,08	0,034	0,0025
4	3	0,085	0,41	1,05	0,037	0,0040
5	4	0,080	0,48	1,02	0,031	0,0045
6	5	0,084	0,45	1,06	0,030	0,0053

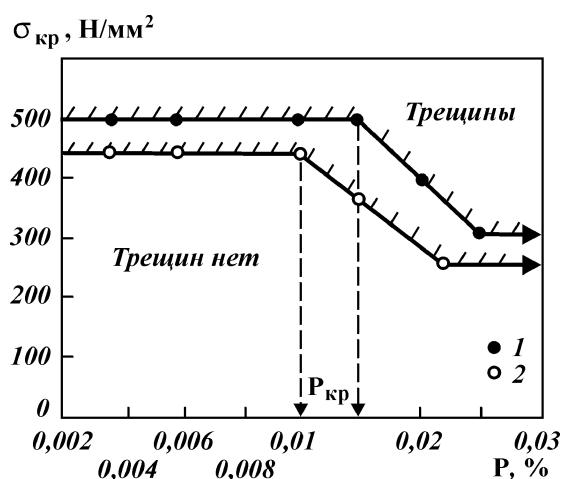
ти от вводимого в покрытие бария. Таким образом удалось достичь практически одинакового раскисления наплавленного металла (табл. 3.10).

Опытные электроды изготавливали на калиево-натриевом жидкок стекле плотностью $1,5 \text{ г}/\text{см}^3$ с модулем 2,78.

Первоначально с помощью стандартной методики определяли значения критических растягивающих напряжений образцов, вырезанных из сварных швов в продольном направлении. Результаты испытаний показаны на рис. 3.14. Видно, что критическое содержание фосфора в наплавленном металле находится в пределах от 0,010 до 0,015 % для сталей 09Г2С и 17Г1С. Величина P_{kp} соответствует критическому значению растягивающих напряжений, при котором происходят зарождение и рост трещины вплоть до разрушения.

Для изучения механических свойств сварных швов опреде-

Рис. 3.14. Зависимость критического растягивающего напряжения от содержания растворенного фосфора в металле шва.
Стали: 1 – 17Г1С, 2 – 09Г2С



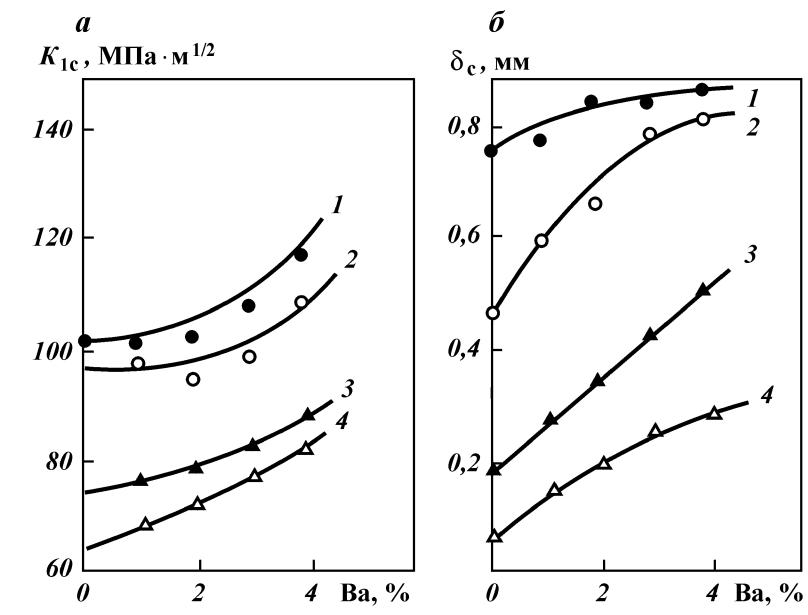


Рис. 3.15. Зависимость коэффициентов K_{Ic} (а) и δ_c (а) от содержания бария в электродном покрытии:
1 – 4 – температура испытаний соответственно равна: 20, -20, -40 и -70 °С

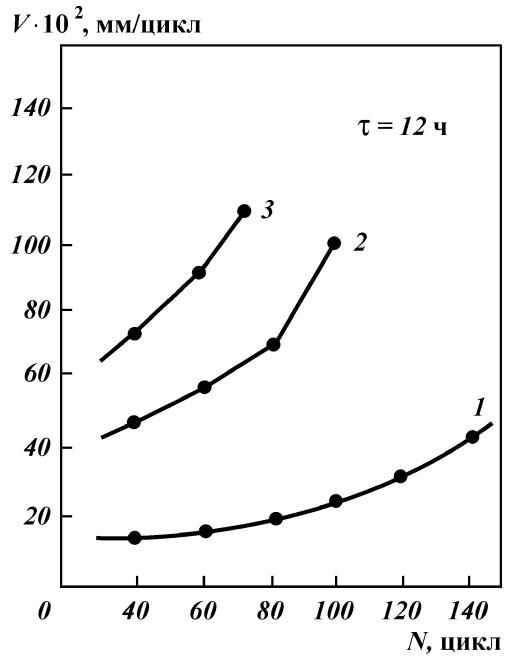


Рис. 3.16. Скорость роста трещины в сварных образцах с переменным содержанием растворенного фосфора (в %):
1 – 0,010; 2 – 0,020; 3 – 0,030

ляли ударную вязкость на образцах с надрезом по Шарпи (тип IX по ГОСТ 6996–66), а также критические коэффициенты интенсивности напряжений K_{Ic} (МПа · м^{1/2}) и раскрытия трещины δ_c (мм), характеризующие сопротивляемость металла шва раскрытию трещин.

Для изготовления образцов опытными электродами были сварены стыковые соединения стали 09Г2С; разделка кромок и технология сварки – по ГОСТ 9466–75 (вариант Б). Надрез на испытуемых образцах наносили по центру сварного шва.

Усталостные трещины в образцах “выращивали” с помощью гидропульсатора при частоте нагружения 10–15 Гц и коэффициенте асимметрии цикла 0,1–0,2. Испытание для определения параметров вязкости разрушения проводили по стандартной методике.

Результаты измерений приведены на рис. 3.15 и 3.16 и в табл. 3.11 и 3.12. В табл. 3.13 дан химический состав металла, наплавленного опытными электродами.

Таблица 3.11

Влияние содержания фосфора на ударную вязкость металла шва

Вариант покрытия	Содержание бария в покрытии, %	Содержание фосфора в наплавленном металле, %	Ударная вязкость при -70 °C, Дж/см ²
1	0,5	0,017–0,021	32–37
2	1	0,008–0,014	39–44
3	2	0,009–0,012	52–59
4	3	0,007–0,010	55–61
5	4	0,006–0,009	21–29
6	5	0,007–0,011	11–18,5

Таблица 3.12

Ударная вязкость металла шва

Вариант покрытия	Содержание бария в покрытии, %	KCV, Дж/см ² , при температуре, °C				
		20	-20	-40	-60	-70
2	1	195–210	140–175	78–94	72–82	57–58
		145–187	122–145	85–100	61–80	39–66
3	2	188–205	136–174	75–84	68–73	49–56
		150–180	121–135	87–108	65–70	42–58
4	3	191–212	131–164	73–91	66–77	50–59
		172–193	122–155	87–94	69–72	50–55
АНО-Д	~	142–166	87–123	42–59	7–20	4–11
		148–177	84–128	41–49	9–17	2–14

Причение. В числителе даны значения для стали 09Г2С, в знаменателе – для 17Г1С.

Таблица 3.13
Химический состав металла шва

Вариант покрытия	Содержание бария в покрытии, %	Содержание элементов, %					
		C	Si	Mn	S	P	Ba
2	1	0,080	0,30	0,85	0,017	0,012	0,0023
3	2	0,085	0,33	0,91	0,018	0,010	0,0032
4	3	0,090	0,36	1,15	0,012	0,009	0,0044
AHO-Д	–	0,090	0,35	0,95	0,022	0,023	–

Согласно данным табл. 3.11 и 3.13 при введении бария в электродное покрытие уменьшается содержание фосфора в наплавленном металле. Так, при введении в опытное покрытие 1–3 % бария (его содержание в наплавленном металле изменяется в диапазоне 0,002–0,004 %), количество фосфора уменьшается до 0,008–0,012 %. При использовании опытных электродов (без добавок бария в покрытии) содержание фосфора в металле в среднем равно 0,024 %.

Уменьшение содержания фосфора в наплавленном металле благоприятствует повышению показателей вязкопластических свойств сварных швов, особенно заметному при отрицательной температуре. Полученные закономерности нашли подтверждение и при оценке трещиностойкости сварных соединений в условиях малоциклового нагружения.

Исследовали (с помощью диаграмм разрушения) кинетику локального разрушения в ЗТВ сварных соединений при малоциклическом нагружении. Для этого из сварных соединений (основная сталь – 09Г2С) изготавливали призматические образцы сечением 20×12 мм и длиной 160 мм с поперечным расположением сварного шва. В зоне сплавления основного металла и шва механическим способом наносили один краевой полукруглый надрез типа Менаже глубиной 1 мм в плоскости, перпендикулярной к действию главного напряжения при изгибе образца.

Образцы испытывали при температуре 22 °С в жестком режиме нагружения изгибом до заданной начальной амплитуде деформаций $E_a = 0,5\%$ с трапециoidalной формой цикла – в соответствии с методикой [151]. Длительность полуцикла растяжения τ составляла 12 ч; продолжительность полуцикла сжатия – 10 мин. Скорость v роста трещины определяли путем численного дифференцирования плавной зависимости $C = f(N)$, где C – глубина трещины. Полученную диаграмму в равномерных координатах $V = f(N)$ аппроксимировали кусочно-прямолинейными участками с различным наклоном, точки пересечения которых характеризуют моменты увеличения или уменьшения скорости роста трещины.

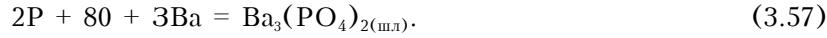
Испытаниям подвергали образцы трех серий, содержащие фосфор в следующих концентрациях (в %): 1 – 0,010; 2 – 0,020; 3 – 0,030.

Сопоставление скорости роста трещины в сварных соединениях позволяет выявить материалы, наиболее стойкие против развития локального разрушения в ЗТВ (см. рис. 3.16).

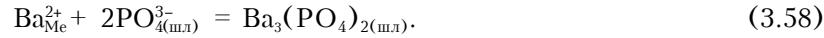
Так, для образцов с концентрацией фосфора 0,030 % после 40 циклов деформирования скорость роста трещины составила $75 \cdot 10^{-2}$ мм/цикл. По отношению к соответствующим показателям образцов серии 1 и 2 ($P = 0,010$ и $0,020\%$) это в 4 и 1,7 раза больше. Для образцов серии 1 разрушение происходит при 150 циклах, причем скорость роста трещины составляет $43 \cdot 10^{-2}$ мм/цикл, в то время как образцы серии 2 и 3 разрушаются при 100 и 75 циклах, а скорость распространения трещины равна $100 \cdot 10^{-2}$ и $110 \cdot 10^{-2}$ мм/цикл. Эти результаты качественно коррелируют с данными рис. 3.14 и 3.15.

Как следует из современной ионной теории шлаков, для обесфосфоривания металла необходимо ввести в состав шлака катионы, которые в меньшей степени взаимодействуют с анионами кислорода O^{2-} ($r_{O^{2-}} = 1,32 \text{ \AA}$). Наиболее слабым в этом отношении является катион Ba^{2+} в отличие, например, от катионов Mg^{2+} ($r_{Mg^{2+}} = 0,78 \text{ \AA}$), Ca^{2+} ($r_{Ca^{2+}} = 1,06 \text{ \AA}$), Fe^{2+} ($r_{Fe^{2+}} = 0,83 \text{ \AA}$), Mn^{2+} ($r_{Mn^{2+}} = 0,9 \text{ \AA}$) и других обычно присутствующих в основных шлаках. Меньший по размеру катион Fe^{2+} обладает более высоким электростатическим потенциалом, чем Ba^{2+} , и энергия взаимодействия первого с анионом PO_4^{3-} выше, чем второго. В чисто железистых (окислительных) шлаках анион PO_4^{3-} оказывается неустойчивым и распадается на P_2O_5 . Неустойчивы также и другие анионы $P_2O_7^{4-}$, $P_2O_4^{2-}$ и др. Введение более слабого катиона Ba^{2+} ($r_{Ba^{2+}} = 1,43 \text{ \AA}$) придает фосфат-аниону устойчивость и обеспечивает более высокую степень перехода фосфора из металла в шлак. Возникающий на поверхности раздела металла со шлаком ион PO_4^{3-} непосредственно переходит в шлак, где образует комплексные соединения типа $Ba_3(PO_4)_2$, $(BaO)_3 \cdot P_2O_5$, $(BaO)_4 \cdot P_2O_5$, $(CaO)_3 \cdot P_2O_5$, $(CaO)_4 \cdot P_2O_5$ и др.

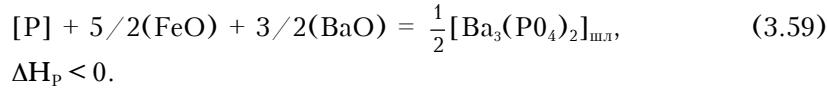
Процесс перехода фосфора из металла в шлак с участием бария описывается уравнениями реакции



Реакция (3.57) в ионной форме



Суммарное балансовое уравнение



Константа равновесия реакции (3.59)

$$K_{3.39} = \frac{(a_p)}{[a_p](a_{FeO})^{5/2}(a_{BaO})^{3/2}} = \frac{\gamma_p(P)}{f_p[P][\gamma_{FeO}(FeO)]^{5/2}[\gamma_{BaO}(BaO)]^{3/2}}. \quad (3.60)$$

В выражении (3.60) представлена активность фосфора вообще, т.е. $(a_p) = \gamma_p \cdot (P)$, независимо от того, какие он образует соединения. Степень его связанности со шлаком в общем виде учитывается коэффициентом активности γ_p . То же относится и к данному элементу в металле. В качестве раствора сравнения для шлака выбран идеальный раствор, а для металла — раствор со свойствами бесконечно разбавленного [109].

Равновесный коэффициент распределения фосфора равен:

$$L_p = \frac{(P)}{[P]} = K_{3.59} a_{FeO}^{5/2} a_{BaO}^{3/2} f_p / \gamma_p, \quad (3.61)$$

откуда можно судить о степени дефосфорации наплавленного металла, а именно, она возрастает:

а) с повышением активности $a_{FeO} = \gamma_{FeO} \cdot (FeO)$ и $a_{BaO} = \gamma_{BaO} \cdot (BaO)$, т.е. с увеличением окислительной способности и основности шлака;

б) с понижением коэффициента активности фосфора в шлаке, т.е. с увеличением прочности связи фосфора со шлаком, или с повышением устойчивости аниона PO_4^{3-} ,

в) с увеличением константы равновесия, т.е. с понижением температуры жидкого металла и шлака.

Следует отметить, что конечное содержание фосфора в металле, помимо L_p , зависит от его концентрации в исходных сырьевых материалах и относительного количества шлака: чем последнего больше, тем меньше будет фосфора в наплавленном металле.

Металлографические исследования показали, что металл сварных швов характеризуется однородной аустенитно-ферритной структурой, неметаллических включений типа фосфидов Fe и Ba не наблюдается, а если они и имеются, то мелкодисперсны и глобулярной формы (табл. 3.14), поэтому наплавленный металл характеризуется высокой деформационной способностью и трещиностойкостью при циклических нагрузках.

Расположение бария в наружном слое двухслойного покрытия позволяет осуществить процесс обесфосфоривания металла по следующей вероятной схеме. На стадии капли происходит окисление и последующее связывание фосфора в ангидрид P_2O_5 . Это достигается за счет CO_2 , образующегося при разложении мрамора ($CaCO_3$), целлюлозы и других органических составляющих шихты, содержащихся в данном случае преимущественно во внутреннем слое покрытия и способствующих увеличению его окислительного потенциала. Так как составляющие наружного слоя покрытия в меньшей мере участвуют в процессах, происходящих на стадии капли, в последних основную роль играет внутренний слой.

На стадии ванны, по-видимому, происходит взаимодействие бария с анионами PO_4^{3-} и образование в шлаковой ванне достаточно упорядоченных и прочных в термодинамическом отношении комплексов $Ba_3(PO_4)_2$. Введение бария в наружный слой позволяет ему переходить в сварочную ванну, минуя наиболее высокотемпературную (центральную) зону дуги. Благодаря этому существенно сокращаются его потери от окисления (как известно, барий обладает большим сродством к кислороду); они не превышают 20–30 %. В связи с этим подобный эффект не может быть достигнут при введении бария в покрытие обычных (однослоиных) электродов – потери составляют порядка 50–60 %.

Таблица 3.14

Количество неметаллических включений в наплавленном металле

Содержание фосфора в металле шва, %	Общая доля включений, %	Размер включений, мкм							
		>1,0	1–1,5	1,5–2	2–2,5	2,5–3	3–3,5	3,5–4	>4,0
0,008	0,061	1215	842	142	88	38	29	15	4
0,014	0,092	1380	1112	156	103	44	31	20	8
0,023	0,22	2498	1795	237	144	80	49	35	31

Причина. Неметаллические включения в наплавленном металле определяли на установке “Квантимет-720”.

Анализ полученных результатов показал, что оптимальное содержание бария в электродном покрытии 1–3 %. При этом обеспечивается минимальное количество фосфора в наплавленном металле (не более 0,007–0,014 %), вследствие чего металл швов характеризуется более высокими прочностными и вязкопластическими свойствами.

3.3. СНИЖЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СЕРЫ И ВОДОРОДА НА ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В экспериментах использовали опытные электроды АНО-26 с фтористо-кальциевым покрытием диаметром 4 мм. Для получения переменного содержания водорода в наплавленном металле опытным путем регулировали режим термообработки электродов и ее количество; кроме того, в покрытии использовали вместо слюды синтетическую слюду – мусковит. Для получения низкого содержания серы в металле использовали электродную проволоку марки Св-08АА ($S \leq 0,016 \%$) с тщательно очищенной от окалины, масел, ржавчины и просушенной поверхностью, а также соответствующим образом готовили кромки собранных V-образных стыков. В покрытии добивались минимально допустимого содержания окислов Fe, повышая основность шлака $K_{\text{осн}} = 1,2\text{--}1,3$ и отношения $a_{\text{CaO}}/a_{\text{FeO}} = 0,30\text{--}0,45$, т.е. получали шлаки с высокой десульфурирующей способностью. Химический состав наплавленного металла был примерно одинаков (в %): C $\leq 0,08\text{--}0,10$; 0,35–0,39 Si; 0,98–1,14 Mn; 0,018–0,021 P; 0,037–0,042 [O]; 0,010–0,015 [N].

Сварку выполняли на стали 09Г2С следующего химического состава (в %): 0,10 C; 1,44 Mn; 0,65 Si; 0,032 S; 0,031 P; 0,0038 [O]; 0,014 [N]; 0,0021 [H].

Режим сварки: $I_{\text{св}} = 180 \text{ A}$, $U_g = 23\text{--}24 \text{ В}$, обратная полярность. Источником питания служил выпрямитель ВДУ-504.

Цель работы – исследование трещиностойкости сварных соединений в зависимости от количества растворенных в металле серы и водорода.

Первоначально с помощью стандартной методики определяли значения критических растягивающих напряжений образцов, вырезанных из сварных швов в продольном направлении.

Результаты испытаний показаны на рис. 3.17. Видно, что критическое содержание серы $S_{\text{кр}}$ в наплавленном металле зависит от количества растворенного водорода: с увеличением концентрации $[H]_{\text{ост}}$ от 1,5 до 5,0 $\text{см}^3/100 \text{ г}$, величина $S_{\text{кр}}$

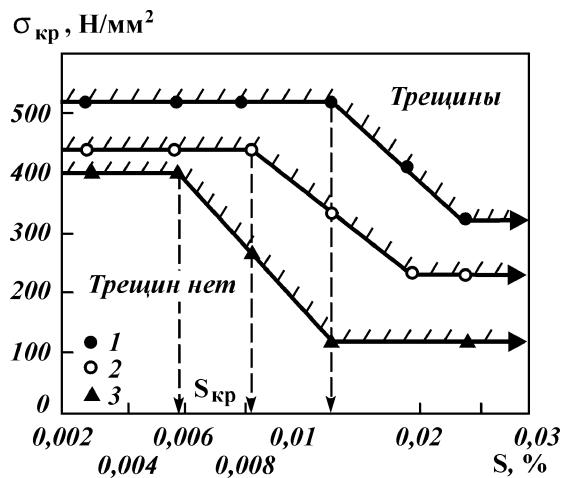


Рис. 3.17. Зависимость критического растягивающего напряжения от содержания растворенной серы в металле шва.

Содержание остаточного водорода $H_{\text{ост}}$, $\text{см}^3/100 \text{ г}$: 1 – 1,5; 2 – 3,0; 3 – 5,0

уменьшается от 0,015 до 0,006 %. Величина $S_{\text{кр}}$ соответствует критическому значению растягивающих напряжений, при котором происходит зарождение и рост трещины вплоть до разрушения.

Обращает на себя внимание то, что порог критических напряжений, вызывающих зарождение и рост микротрещин, может быть максимально повышен при оптимальном сочетании низких содержаний растворенных в металле серы (не более 0,020 %) и водорода (не более $3,0 \text{ см}^3/100 \text{ г}$).

Известно, что распространение зародившейся трещины соответствует второй стадии макропроцесса коррозионного разрушения. Долговечность металлоконструкций определяется, в основном, скоростью распространения трещины, которая зависит от наличия в структуре неметаллических включений, в частности сульфидов и окисисульфидов, число которых зависит от количества растворенной серы.

Нами изучалась скорость распространения трещины на образцах размером $300 \times 300 \times 14$ мм, которые имели односторонний вырез длиной 150 мм вдоль оси шва. Инициатором микротрещины служил надрез длиной 3 мм с радиусом в вершине $\sim 0,15$ мм. Испытаниям подвергались три серии образцов со следующей концентрацией серы и водорода:

1 – 0,035 % S; $5,0 \text{ см}^3/100 \text{ г} [H]_{\text{ост}}$;

2 – 0,025 % S; 3,5 см³/100 г [H]_{ост};

3 – 0,012 % S; 1,7 см³/100 г [H]_{ост}.

Испытание образцов на циклическое растяжение проводили на машине МУП-20 с частотой нагружения 400 циклов в 1 мин при коэффициенте асимметрии цикла $\Gamma = 0,15$. Нагрузка, равная 55 кН, давала возможность развиваться микротреции по длине до 70–80 мм, после чего происходил статический долом образца. Контроль распространения трещины осуществлялся визуально с помощью микроскопа и нанесенной на шлифовальную поверхность образца делительной сетки с шагом 1 мм. По результатам измерений построены графики зависимости скорости распространения трещины dI/dN от циклического коэффициента интенсивности напряжений ΔK_1 (рис. 3.18).

Из анализа данных рис. 3.18 видно, что с увеличением коэффициента интенсивности напряжений в вершине микротреции возрастает скорость распространения ее для образцов с содержанием серы 0,025–0,035 % и водорода 3,5–5,0 см³/100 г, причем скорость роста трещины для образцов с содержанием 0,025 % S и 3,5 см³/100 г [H]_{ост} ниже, чем в образцах первой серии.

Обращает на себя внимание график для образцов с низким содержанием серы и водорода – он имеет характерную особенность, которая заключается в обратной зависимости между

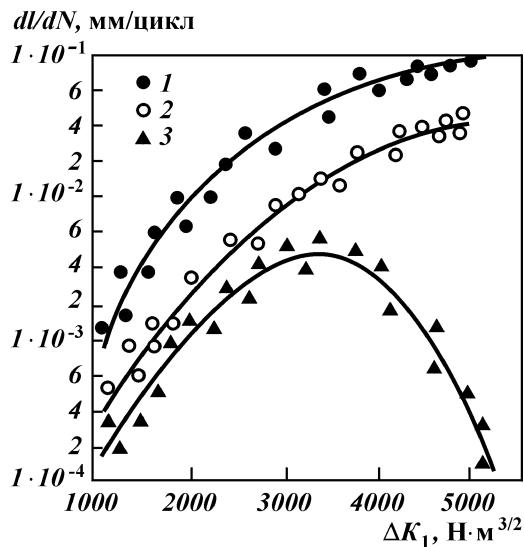


Рис. 3.18. Скорость распространения трещины в сварных образцах с переменным содержанием растворенных серы и водорода.
Содержание серы [S], %:
1 – 0,035; 2 – 0,025; 3 – 0,012; содержание остаточного водорода [H]_{ост}, см³/100 г: 1 – 5,0; 2 – 3,65; 3 – 1,7

скоростью распространения трещины и коэффициентом K_1 , т.е. с увеличением длины микротрещины происходит замедление ее роста (см. рис. 3.18). При нагрузке 65 кН максимальная длина трещины составила 15 мм и дальнейшего ее роста не наблюдалось. После $(0,9-1,4) \cdot 10^6$ циклов нагружения образцы третьей серии разрушались в захватной части.

Таким образом, зафиксировано значительное влияние исходного содержания серы и водорода на трещиностойкость сварного соединения. Полученные закономерности нашли подтверждение и при оценке трещиностойкости сварных соединений в условиях малоциклового нагружения.

Исследовали (с помощью диаграмм разрушения) кинетику локального разрушения в ЗТВ сварных соединений при малоцикловом нагружении. Для этого из сварных соединений (основная сталь – 09Г2С) изготавливали призматические образцы сечением 20×12 мм и длиной 160 мм с поперечным расположением сварного шва. В зоне сплавления основного металла и шва механическим способом наносили один краевой полуциркульный надрез типа Менаже глубиной 1 мм в плоскости, перпендикулярной к действию главного напряжения при изгибе образца.

Образцы испытывали при температуре 22 °С в жестком режиме нагружения изгибом при заданной начальной амплитуде деформаций $E_a = 0,5\%$ с трапециoidalной формой цикла – в соответствии с методикой [151]. Длительность полуцикла растяжения τ составляла 12 ч; продолжительность полуцикла сжатия – 10 мин.

Скорость V роста трещины определяли путем численного дифференцирования плавной зависимости

$$C = f(N),$$

где C – глубина трещины.

Полученную диаграмму в равномерных координатах $V = f(N)$ аппроксимировали кусочно-прямолинейными участками с различным наклоном, точки пересечения которых характеризуют моменты увеличения или уменьшения скорости роста трещины.

Сопоставление скорости роста трещины в сварных соединениях позволяет выявить материалы, наиболее стойкие против развития локального разрушения в ЗТВ (рис. 3.19).

Так, для образцов с концентрацией серы 0,025 % и водорода 3,0 и 5,1 см³/100 г после 40 циклов деформирования скорость роста трещины составила $90 \cdot 10^{-2}$ и $72 \cdot 10^{-2}$ мм/цикл. По отношению к соответствующим показателям образцов серии 1 и 2

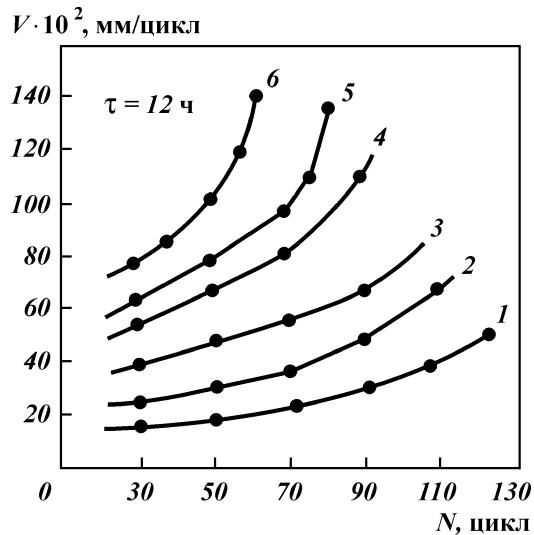


Рис. 3.19. Скорость роста трещины в сварных образцах с переменным содержанием растворенных серы и водорода.

Содержание серы [S], %: 1–3 – 0,0085; 4–6 – 0,025; содержание водорода H, см³/100г.: 1, 4 – 1,4; 2, 5 – 3,0; 3, 6 – 5,1

(S = 0,0085 % и [H] = 1,4 и 3,0 см³/100 г) это в 5 и 2,7 раза больше. Для образцов серии 1 и 2 разрушение происходит при 127 и 115 циклах, причем скорость роста трещины составляет $52 \cdot 10^{-2}$ и $70 \cdot 10^{-2}$ мм/цикл, в то время как образцы серии 5 и 6 разрушаются при 80 и 67 циклах, а скорость распространения трещины равна $138 \cdot 10^{-2}$ и $142 \cdot 10^{-2}$ мм/цикл. Эти результаты качественно коррелируют с данными рис. 3.17 и 3.18.

Анализ характера разрушений образцов показал, что трещины зарождаются и развиваются в ЗТВ на расстоянии 2–5 зерен от зоны сплавления и имеют межзеренный характер. Подобная картина разрушений присуща серии образцов (1 и 2) с низкой концентрацией растворенных в наплавленном металле серы и водорода (см. рис. 3.19).

Такой характер разрушений можно объяснить тем, что в процессе кристаллизации атомы водорода диффундируют в ЗТВ и, молизуясь по границам крупных зерен (участок перегрева ЗТВ), создают значительные упругие искажения кристаллических решеток, в большой степени понижающие пластичность металла. Зародившаяся на границах зерен микротрещина под действием складывающихся остаточных сварочных и внешних растягивающих напряжений начинает расти вплоть до полного разрушения образца.

Металлографические исследования показали, что металл сварных швов характеризуется однородной аустенитно-

Таблица 3.15

**Количество неметаллических включений в наплавленном металле
в поле зрения площадью 2 м²**

Содержание серы в металле шва, %	Общая доля вклю- чений, %,	Размер включений, мкм							
		>1,0 (всего)	1–1,5	1,5–2	2–2,5	2,5–3	3–3,5	3,5–4	>4,0
0,006	0,048	1021	982	121	91	31	27	11	2
0,0085	0,086	1115	993	142	98	38	29	14	4
0,012	0,10	1182	1011	160	109	41	32	15	5
0,025	0,18	2321	1869	245	141	89	42	29	44

Причина. Неметаллические включения в наплавленном металле определяли на установке “Квантимет-720”.

ферритной структурой, неметаллических включений типа сульфидов и окисульфидов Fe и Mn не наблюдается, а если они и имеются, то мелкодисперсны и глобулярной формы (табл. 3.15).

Поэтому наплавленный металл характеризуется высокой деформационной способностью и трещиностойкостью при циклических нагрузлениях.

Разрушения образцов серии 5–6 с высоким содержанием серы и водорода (см. рис. 3.19) происходят по зоне сплавления, причем от магистральной трещины начало берут микротрещины, распространяющиеся в глубь металла шва, а в сторону ЗТВ такая картина не наблюдалась. Металлографический анализ позволил установить большое количество неметаллических включений – сульфидов и окисульфидов, в основном Fe и Mn в металле шва, причем вдоль линии сплавления наблюдаются пленки и цепочки таких включений крупной формы (см. табл. 3.15). Обнаруженные области зоны сплавления, в которых преимущественно зарождаются трещины, вызванные неметаллическими включениями, которые являются очагами их зарождения, подтверждаются данными фрактографического анализа изломов образцов серии 5–6. При этом доля вязкой составляющей в изломах таких образцов составляет не менее 80–95 %, в то время как у образцов серии 1–2, разрушение которых происходит по ЗТВ, она не превышает 40–50 %.

Учитывая, что сера и водород вызывают сульфидное растрескивание сварных соединений, эксплуатируемых в агрессивных средах, проводились испытания образцов на сульфидное растрескивание по методике, соответствующей стандарту NACE TM-01-77 [205]. В качестве среды служил насыщенный сероводородом раствор, содержащий 5 % NaCl и 0,5 %

уксусной кислоты. При этом содержание H_2S составляло 5,0 г/л. Начальное значение pH составляло 3,8, конечное – 4,1.

Температура среды – 25 °C, базовое время испытаний – 680 ч. Все образцы испытывали при напряжении, равном 0,8 предела текучести основного металла (сталь 09Г2С), который определяли при разрыве трех образцов на воздухе. Образцы вырезали из сварных проб (расположение образцов поперек шва), имели посередине кольцевую проточку, расположенную на оси шва.

Испытания проводили методом непрерывной деформации до разрушения (с малой скоростью $\varepsilon = 2 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$) в коррозионной среде. Результаты испытаний на коррозионное сульфидное растрескивание приведены на рис. 3.20. Видно, что низкое содержание растворенных серы (менее 0,020 %) и водорода (<3,0 $\text{cm}^3/100 \text{ г}$) благоприятно влияет на стойкость металла против сульфидного растрескивания, причем эта тенденция проявляется так же, как и при исследованиях на трещиностойкость металла шва и ЗТВ в условиях циклических нагрузений. Такая аналогия, на наш взгляд, не случайна и свидетельствует о том, что снижение содержания серы и водорода в наплавленном металле благоприятствует получению чистой по неметаллическим (сульфидным и окисисульфидным) включениям структуры и торможению процессов зарождения и роста микротрешин коррозионного характера.

Полученные результаты позволили сформулировать требования к концентрации растворенных в металле сварных швов

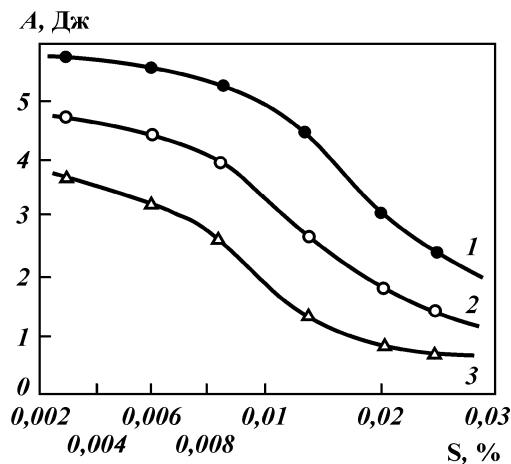


Рис. 3.20. Работа разрушения сварных швов с переменным содержанием растворенной серы. Среда NACE.
Содержание остаточного водорода $[H]_{\text{огн.}}$, $\text{cm}^3/100 \text{ г}$:
1 – 1,5; 2 – 3,0; 3 – 5,0

серы и водорода, совместное действие которых существенно влияет на трещиностойкость сварных соединений.

Для обеспечения высокой трещиностойкости сварных соединений в условиях статического и циклического нагружения как на воздухе, так и в коррозионно-агрессивных средах, содержание серы не должно превышать 0,015–0,020 %, а остаточного водорода – 2–3 см³/100 г.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что степень десульфурации металла шва при сварке электродами с покрытием основного вида определяется термодинамической активностью окислов кальция и железа, которые определены для шлаковых систем электродов отечественного и зарубежного производства. Выбраны оптимальные с metallurgической точки зрения отношения a_{CaO}/a_{FeO} , равные 0,35–0,50, обеспечивающие низкое содержание серы в наплавленном металле (не более 0,020 %), причем коэффициент рафинирования сварочной ванны составляет 58–67 %.

2. Показано, что для повышения отношения a_{CaO}/a_{FeO} в шлаках и обеспечения высокой степени десульфурации расплавленного металла необходимо увеличивать содержание окислов титана, кремния и алюминия, что достигается введением в электродное покрытие алюмосиликатов (полевого шпата), ферротитана и ферросилиция при одновременном ограничении в допустимых пределах концентрации окислов железа (до 3–4 %), кальция (до 30 %) и магния (до 1–2 %).

3. Наиболее высокой степенью десульфурации металла шва, обеспечивающей низкое содержание серы в металле, характеризуются электроды серии АНО-25–28 и АНО-Т. Известные электроды отечественного (УОНИ-13/55, ВСФС-50) и зарубежного (Ychwarz ЗК, АНО-9, LB-26, OK 38,65) производства имеют низкие значения отношения a_{CaO}/a_{FeO} (0,01–0,084), вследствие чего шлаковая фаза не обеспечивает глубокую десульфурацию сварочной ванны.

4. Для обеспечения высокой трещиностойкости сварных соединений в условиях статического и циклического нагружения как на воздухе, так и в коррозионно-агрессивных средах, содержание серы в наплавленном металле не должно превышать 0,015–0,020 %. Это достигается введением в покрытие фтористо-кальциевых электродов 1–3 % бария.

5. Для обеспечения высокой степени обесфосфоривания наплавленного металла (не более 0,007–0,014 % Р), характеризующегося в этом случае более высокими прочностными и вязкопластическими свойствами, оптимальное содержание бария в электродном покрытии должно составлять 1–3 %.

6. Для обеспечения высокой трещиностойкости сварных соединений в условиях статического и циклического нагружения как на воздухе, так и в коррозионно-агрессивных средах, содержание серы не должно превышать 0,015–0,020 %, а остаточного водорода – 2–3 см³/100 г.

Глава 4

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОПТИМИЗАЦИИ СИСТЕМ РАСКИСЛЕНИЯ И ЛЕГИРОВАНИЯ СВАРНЫХ ШВОВ ПРОМЫСЛОВЫХ ТРУБОПРОВОДОВ

4.1. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЛАДОСТОЙКИХ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ (Аналитический обзор литературы)

Возрастающие масштабы использования сварных металлоконструкций нефтегазовых объектов в районах с суровыми природно-климатическими условиями постоянно повышают требования к хладостойкости сварных соединений низколегированных сталей. Одной из основных характеристик хладостойкости является ударная вязкость металла шва.

Важным показателем склонности металла к хрупкому разрушению является также критическая температура хрупкости – T_{kp} .

Согласно требований нормативных документов на изготовление металлоконструкций из хладостойких сталей (СНиП 2.05.06–86 и СНиП 34.116–97), предназначенных для эксплуатации до температуры не ниже -60°C , ударная вязкость металла шва на образцах типа IX по ГОСТ 6996–66 должна быть больше $29,4 \text{ Дж}/\text{см}^2$.

Вопросу повышения вязкопластических свойств металла швов хладостойких сталей уделяется достаточно много внимания как в патентной [140–142], так и в научной литературе [13, 45, 46, 51, 60, 66, 71, 87, 98, 100, 111, 112, 121].

Анализ литературных данных показывает, что механические свойства, в частности ударная вязкость, в наибольшей степени зависят от структуры металла шва. Мелкозернистая структура обеспечивает высокую ударную вязкость, особенно при низких температурах.

Структура металла шва определяется в основном химическим составом металла и технологией сварки (погонная энергия, термический цикл, положение шва при сварке и др.).

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛА ШВА

Легирование позволяет достаточно эффективно регулировать механические свойства металла изменением морфологии, распределения и дисперсности структурных составляющих, изменением состава и состояния границ зерен.

Большинство исследователей рассматривает влияние легирующих элементов на свойства металла при одинарном легировании [10, 16, 13, 19, 197, 45, 46, 200].

Известно, что существенное влияние на ударную вязкость при отрицательных температурах оказывают марганец и кремний. Система легирования на основе марганца и кремния является традиционной для многих сварочных электродов общего назначения.

Установлено, что увеличение содержания в металле шва марганца от 0,6 до 1,8 % повышает его ударную вязкость, особенно при низких температурах (рис. 4.1), что вызвано уменьшением размера зерна примерно в 1,4–1,5 раза (рис. 4.2), а также связыванием серы в сульфид марганца [31, 35]. Неминуемым следствием повышения содержания марганца является возрастание прочности и увеличение склонности металла шва к закалке [187]. Поэтому авторы [187, 151] рекомендуют ограничить содержание марганца в шве 1,5 %.

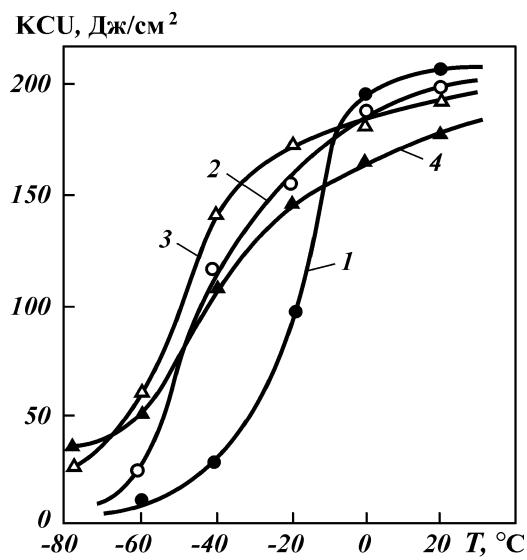
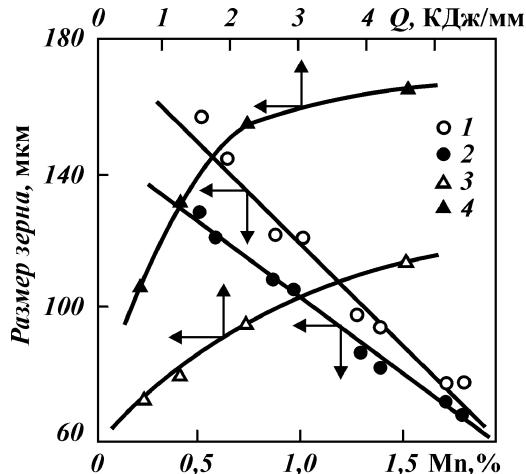


Рис. 4.1. Графики зависимости ударной вязкости сварного шва от содержания марганца в наплавленном металле и температуре испытаний [83]. Содержание марганца, %:
1 – 0,6; 2 – 1,0; 3 – 1,4;
4 – 1,8

Рис. 4.2. Графики зависимости размера зерна от содержания марганца в наплавленном металле и погонной энергии сварки [83].

Положение сварки: 1 – потолочное; 2 – нижнее; диаметр электродов: 3 – 3 мм, 4 – 5 мм



Увеличение содержания кремния в металле шва до 0,6–0,8 % приводит к формированию структуры верхнего бейнита по границам зерен, что связано с замедлением процессов карбидообразования [110]. Сварные швы с такой структурой обладают наиболее низкими значениями ударной вязкости.

Авторы [66, 19, 98, 151, 149] считают, что для получения высоких механических свойств металла шва должно выполняться соотношение:

$$\text{Mn, \% / Si, \%} \leq 2 \text{ при содержании Mn = 0,6–1,5 \%}.$$

Увеличение содержания титана в металле шва приводит к росту прочности и снижению пластичности [32, 31, 51, 71, 89, 127].

Упрочняющее действие титана, а также ванадия и алюминия в значительной степени объясняется увеличением объемной доли карбидной фазы. Авторы [30, 51, 151] считают, что титан и алюминий, образуя твердые растворы внедрения, приводят к искажению кристаллической решетки. При содержании титана от 0,10 до 0,16 % обеспечиваются наиболее высокие показатели ударной вязкости металла шва (рис. 4.3, а), однако при легировании через электродное покрытие столь узкий диапазон содержания титана в шве трудно обеспечить.

Положительное влияние молибдена, вольфрама, ниобия в увеличении ударной вязкости связано с малой их абсорбцией на границах зерен и сильной абсорбцией на поверхности карбидов, что затрудняет рост последних на границах зерен [31, 35, 60, 98, 110]. Влияние молибдена и ниобия наиболее

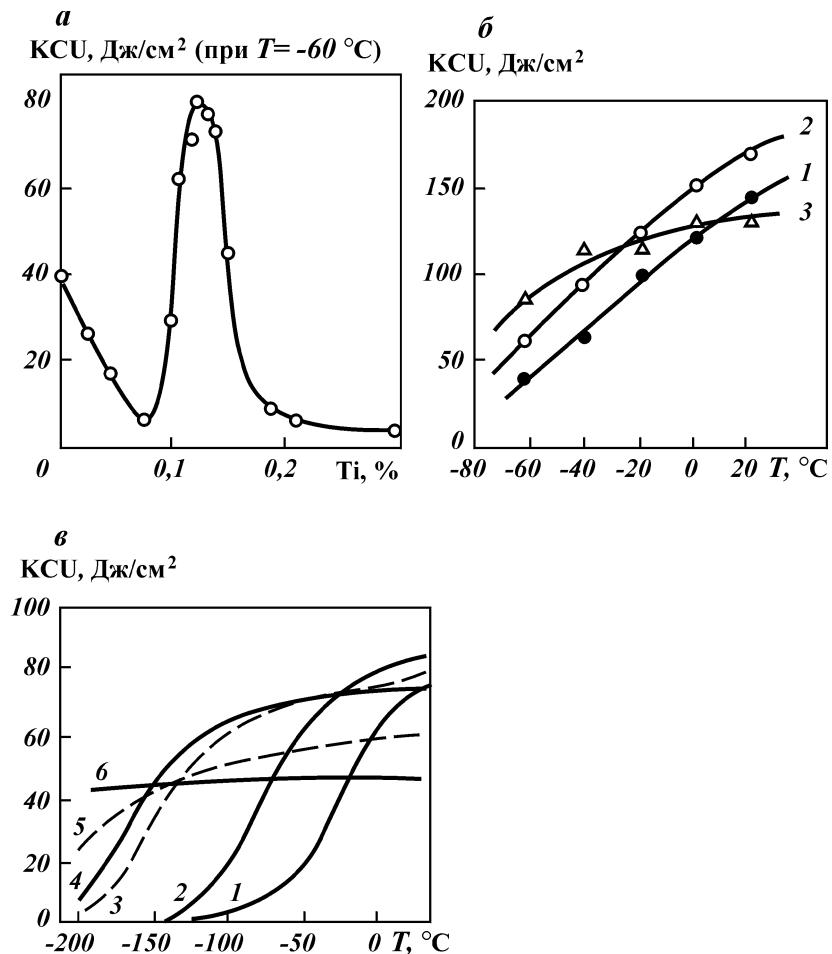


Рис. 4.3. Графики зависимости ударной вязкости сварного шва от содержания титана (а) [55], молибдена (а), ниобия (а) в наплавленном металле и температуры испытаний [18]:
 · – содержание молибдена, %: 1 – 0; 2 – 0,2; 3 – 0,4; , – содержание никеля, %:
 1 – 0; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 8,5; 6 – 13

эффективно при совместном введении с карбидообразующими элементами [89].

Зависимость ударной вязкости от содержания молибдена в сварном шве показана на рис. 4.3, а. Избыточное введение молибдена (свыше 0,6 %) и ниobia приводит к образованию

мелкодисперсных карбидов, что резко снижает ударную вязкость [46, 89].

Большинство исследователей [6, 16, 13, 19, 98, 151, 204, 199] считают, что никель является легирующим элементом, наиболее сильно снижающим склонность стали к хрупкости при отрицательных температурах. Установлено [27, 121], что легирование термически упрочненной стали 1 % никеля снижает порог хладноломкости до $-60 \dots -80$ °С. Повышенная запас вязкости, никель увеличивает сопротивление распространению хрупкой трещины. Так, легирование металла шва 1% Ni повышает критерий Ирвина (K_{Ic}) на 300–400 Дж/м² [200].

Авторы [19, 182, 189] показали, что с увеличением содержания никеля до 5 % повышается ударная вязкость сварного шва при отрицательных температурах (рис. 4.3, а). Такое влияние никеля объясняется равномерным распределением мелких частиц второй фазы, изменением их формы и, по-видимому, тем, что он снижает энергию взаимодействия дислокации с атомами внедрения, облегчая тем самым их подвижность [27, 36, 46, 89].

Из работ [13, 151, 182, 189] следует, что высокие показатели ударной вязкости в широком интервале отрицательных температур (не ниже -70 °С) обеспечиваются при содержании в металле, наплавленном электродами основного вида, от 1,8 до 2,5 % никеля. Авторы [19, 151] отмечают, что ударная вязкость легированного никелем металла менее чувствительна к влиянию технологических факторов (подготовки кромок, положения шва при сварке и т.д.) и режимов сварки.

Комплексное легирование металла никелем и медью обеспечивает повышенную вязкость и хорошие коррозионные свойства сварного соединения [151]. Превышение содержания меди 0,6 % вызывает снижение ударной вязкости металла.

Вопрос о влиянии редкоземельных металлов (церия, иттрия, празеодима, неодима, гафния) на ударную вязкость сварного шва хладостойких сталей изучен недостаточно.

В работах [16, 43, 95, 137, 176] показана высокая чувствительность ударной вязкости к концентрации РЗМ в металле шва. Автором [137] увеличение ударной вязкости было получено при содержании в шве 0,01–0,02 % РЗМ. Более высокое содержание РЗМ (>0,02 %) вызывает снижение вязкопластических характеристик. Авторами работы [43] было получено повышение ударной вязкости металла шва из стали ВСт.3сп в 1,5–2 раза при содержании в покрытии электродов основного вида 0,2–0,4 % иттрия и 0,6–1,5 % (по массе) окислов РЗМ (Y_2O_3 , Ce_2O_3 , Eg_2O_3). При этом ударная вязкость сильно зависит от дисперсности частиц РЗМ: с увеличением дисперснос-

ти снижается стабильность показателей вязкопластических свойств и их средняя величина. Предполагают [43], чем выше дисперсность РЗМ, тем большая часть их нейтрализуется еще на стадии капли и лишь незначительная доля используется для легирования металла шва.

Результаты механических испытаний, выполненных авторами [3], показали, что РЗМ примерно в 1,5–2 раза повышают ударную вязкость металла шва из стали ВСт.Зсп в широком интервале отрицательных температур (не ниже -70°C). В то же время не были получены стабильные показатели ударной вязкости швов на стали 09Г2С, особенно при температурах $-40\ldots-70^{\circ}\text{C}$. В ряде случаев значения ударной вязкости при $T = -60^{\circ}\text{C}$ достигали $5\ldots21 \text{ Дж}/\text{см}^2$, что недопустимо при сварке хладостойких сталей. Это вызвано, на наш взгляд, высоким содержанием в составе комплексных лигатур кремния (~50 %), серы и фосфора, непостоянным химическим составом лигатур и плохим усвоением РЗМ сварочной ванной.

Кроме того, использование в электродном покрытии РЗМ с целью улучшения хладостойкости сварных швов затруднено и по ряду других причин. Основными из них являются: взаимодействие РЗМ с компонентами покрытия в процессе изготовления и хранения электродов, в результате чего снижается эффективность легирования и модифицирования металла; зависимость активности РЗМ от окислительного потенциала покрытия; чувствительность ударной вязкости металла к дисперсности частиц РЗМ.

Никель лишен перечисленных выше недостатков. Из данных [26, 43, 46, 98, 137] следует, что до сих пор отсутствуют научно обоснованные рекомендации по использованию РЗМ для легирования металла шва. К тому же нет простой и надежной методики определения окончательного содержания их в наплавленном металле, что затрудняет проведение исследований.

Вредное влияние серы и фосфора на хладостойкость стали показано многими авторами [46, 27, 112, 121, 156, 166, 174]. Являясь одними из наиболее сильно ликвидирующих элементов, они вызывают неоднородность состава, структуры и свойств металла шва. Охрупчивающее влияние фосфора проявляется в ослаблении межкристаллических связей в результате обогащения границ зерен элементарным фосфором и образования металлических включений фосфидной эвтектики [166].

Ю.А. Шульте [166] установил, что повышение содержания серы и фосфора в среднеуглеродистой стали на 0,01 %

сдвигает критическую температуру хладноломкости примерно на 15–17 °С (для серы) и 20 °С (для фосфора) в сторону положительных температур. В работах [35, 46, 112, 199] показано, что для получения высоких пластических свойств сварных швов содержание серы и фосфора следует ограничить 0,025 %.

Таким образом, высокие и стабильные значения ударной вязкости металла швов хладостойких сталей в наибольшей мере обеспечиваются дополнительным легированием металла никелем в количестве 1,8–2,5 % при минимальном содержании серы и фосфора ($\leq 0,025 \%$).

Анализ литературных данных [66, 178–212] позволил установить, что высокие и стабильные значения ударной вязкости металла швов на хладостойких сталях в наибольшей мере обеспечиваются при раскислении и легировании металла шва марганцем, кремнием и никелем. Как следует из работ [70, 113], при этом содержание кремния и марганца в наплавленном металле должно находиться в пределах:

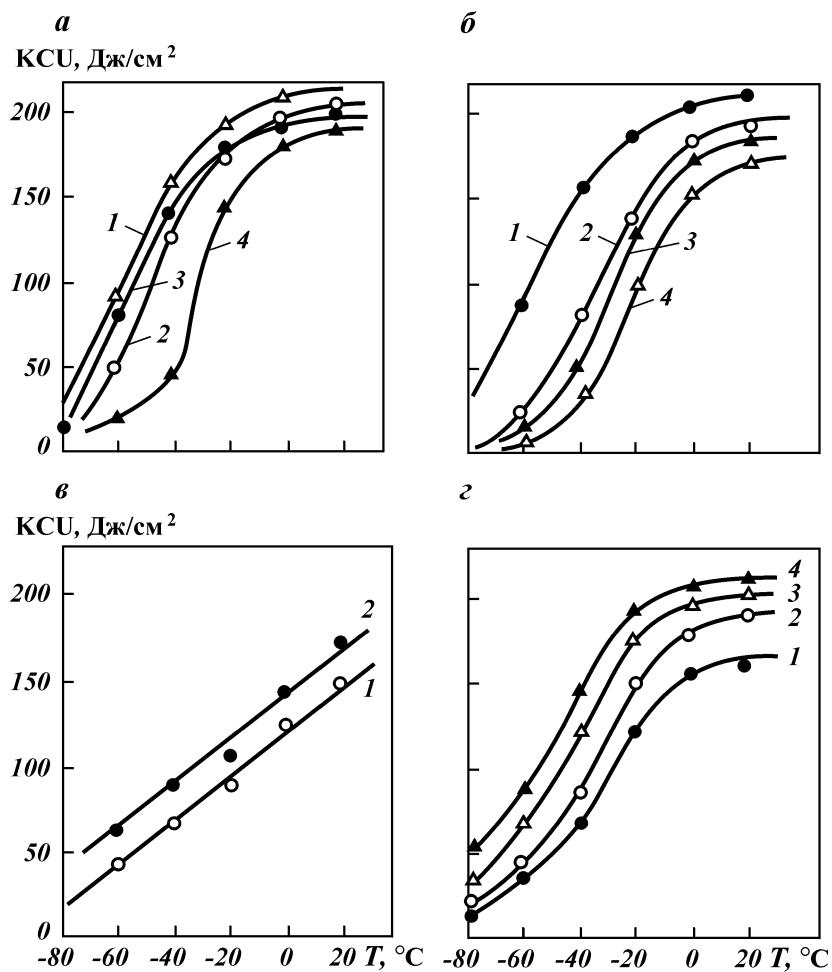
0,20–0,40 % Si и 0,80–1,20 % Mn.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СВАРКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛА ШВА

Погонная энергия. Авторами [45, 142, 183, 204] установлено, что увеличение погонной энергии вызывает ухудшение пластических свойств металла шва, в частности ударной вязкости. Такое влияние можно объяснить увеличением размера зерна (см. рис. 4.2) и накоплением на границах зерен примесей (S и P), снижающих вязкость металла шва [46, 166].

Электроды основного вида обеспечивают наиболее высокие показатели ударной вязкости, если погонная энергия равна 1–2 кДж/мм (рис. 4.4, а). Поэтому при сварке конструкций, предназначенных для низких эксплуатационных температур, необходимо ограничивать количество вводимого в расплавленный металл тепла с тем, чтобы получить высокие значения ударной вязкости. На практике ограничение количества тепла означает, что швы необходимо выполнять на малых токах не в один, а в несколько проходов.

Положение шва при сварке. Согласно данным [185], в зависимости от положения шва несколько изменяется ударная вязкость металла. При сварке электродами с покрытием основного вида в нижнем положении достигнуты более высокие значения



ударной вязкости шва в широком интервале отрицательных температур, нежели в вертикальном. Аналогичный результат был получен в работе [151], где исследовалась ударная вязкость швов при сварке в различных пространственных положениях (рис. 4.4, а). Объяснить такую зависимость можно тем, что изменение положения шва от потолочного к вертикальному и нижнему вызывает уменьшение размера зерна (см. рис. 4.2). В результате получается металл с более мелкозернистой структурой, обеспечивающей высокую вязкость сварного соединения.

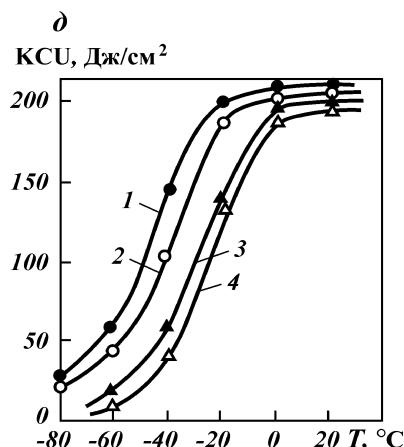


Рис. 4.4. Графики зависимости ударной вязкости металла шва от погонной энергии (а), положения шва при сварке (а), количества валиков наплавленного металла (а), температуры охлаждения стыков (а), диаметра электродов (а) и температуры испытаний [80–85].
Энергия, кДж/мм: 1 – 0,6; 2 – 1,0; 3 – 2,2; 4 – 4,3; положения шва: 1 – нижнее, 2 – горизонтальное, 3 – вертикальное, 4 – потолочное; число валиков: 1 – 5, 2 – 8; температура охлаждения стыков, °С: 1 – 20, 2 – 150, 3 – 240, 4 – 300; диаметр электрода, мм: 1 – 3,25, 2 – 4,0, 3 – 5,0, 4 – 6,0

Количество валиков наплавленного металла встыке. Из работ [151, 183] следует, что увеличение количества валиков наплавленного металла повышает термообработанную часть шва и уменьшает размер зерна, что благоприятствует росту вязкости металла (см. рис. 4.4). Поэтому для получения высокой ударной вязкости хладостойких швов необходимо свариватьстыки с наложением большого количества валиков наплавляемого металла.

Температура охлаждения стыков. Установлено [186], что температура охлаждения стыков (20–300 °С) перед наложением последующего валика существенно влияет на ударную вязкость сварного соединения (рис. 4.4, а). Повторное наложение валика в случае более высокой температуры охлаждения стыка подвергает термообработке нижележащие слои металла. В результате увеличивается область шва, имеющая структуру игольчатого феррита, который обеспечивает высокие пластические свойства металла [186]. Следовательно, при сварке хладостойких сталей необходимо контролировать температуру охлаждения стыков перед наложением последующих валиков наплавляемого металла с целью получения высокой ударной вязкости. Оптимальная температура стыка должна находиться в диапазоне 150–300 °С [186].

Диаметр электродов. Как следует из данных [184], с увеличением диаметра электрода увеличивается размер зерна кристаллической структуры шва (см. рис. 4.2), что объясняется повышенным тепловложением в сварочную ванну. Ударная вязкость в таком случае снижается, что хорошо иллюстрируется

рис. 4.4, а. Поэтому для получения достаточно высокой ударной вязкости металла при отрицательных температурах сварку конструкций из хладостойких сталей желательно выполнять электродами малых диаметров (3; 3,25; 4 мм).

4.2. ВЛИЯНИЕ НИКЕЛЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛА ШВА

Анализ литературных данных [113, 114, 182–189] позволил установить, что высокие и стабильные значения ударной вязкости металла швов на хладостойких сталях в наибольшей мере обеспечиваются при раскислении и легировании металла шва марганцем, кремнием и никелем. Как следует из работ [70, 181], при этом содержание кремния и марганца в наплавленном металле должно находиться в следующих пределах: от 0,10 до 0,60 % Si и от 0,60 до 1,50 % Mn.

Легирование металла шва никелем можно осуществлять как через покрытие, так и через электродный стержень. Известны электроды, покрытие которых нанесено на легированную никелем сварочную проволоку, например Fortrex 8018C (фирма “Bos Murex”, Великобритания), ВП-4, ВП-6 и др. Хотя легирование через проволоку с metallургической точки зрения лучше (более высокий коэффициент перехода легирующих элементов в сварочную ванну), однако вследствие высокой трудоемкости изготовления специально легированной сварочной проволоки, а также склонности легированных стержней к перегреву при сварке из-за повышенного удельного электрического сопротивления (введение 1–1,2 % Ni в сварочную проволоку Св-08Г2С увеличивает ее удельное электрическое сопротивление в 1,7–1,8 раза) нами был выбран второй путь – легирование металла шва через электродное покрытие.

С целью определения оптимального содержания никелевого порошка в покрытии, обеспечивающего требуемую концентрацию никеля в металле шва и высокую ударную вязкость швов при температурах до -70°C , были выполнены дополнительные исследования на стали 09Г2С, так как она наиболее широко используется в нефтехимическом машиностроении в условиях отрицательных температур. Покрытие опытных электродов содержало никелевый порошок марки ПНЭ-1 по ГОСТ 9722–79 (насыпной вес 3,22 г/ cm^3). Состав покрытия опытных электродов представлен в табл. 4.1. Химический и гранулометрический составы никелевого порошка приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.1

Состав покрытия опытных электродов, % (по массе)

Компоненты покрытия	Индекс электрода			
	M1	M2	M3	M4
Мрамор	29	29	29	29
Плавиковый шпат	22	22	22	22
Синтетическая слюда (АНС-1)	4	4	4	4
Полевошпатовый концентрат	7	7	7	7
Ферромарганец	4	4	4	4
Ферросилиций	6	6	6	6
Ферротитан	8	8	8	8
Fe порошок	20	18	17	16
Никелевый порошок	0	2	3	4

Таблица 4.2

Химический и гранулометрический составы никелевого порошка

Химический состав, %							Гранулометрический состав, мкм	
Ni	Co	C	Fe	Си	Si	S	Класс	
							+71	-45
99,8	0,07	0,01	0,04	0,01	0,01	0,005	85	15

Таблица 4.3

Химический состав наплавленного металла, %

Индекс электрода	C	Mn	Si	Ti	Ni	S	P
M1	0,076	1,15	0,37	0,016	0	0,017	0,021
M2	0,074	1,2	0,39	0,011	1,0	0,019	0,021
M3	0,078	1,3	0,42	0,011	1,6	0,014	0,023
M4	0,077	1,3	0,42	0,012	2,0	0,015	0,021

Химический состав металла, наплавленного опытными электродами, показан в табл. 4.3.

Результаты испытаний механических свойств металла шва опытных электродов приведены на рис. 4.5 и 4.6. Видно, что с увеличением содержания никеля от 0 до 2,0 % в наплавленном металле ударная вязкость сварных швов на образцах с надрезом по Шарпи (тип IX по ГОСТ 6996–66) при отрицательных температурах ($-60\ldots-70$ °C) повышается примерно в 2 раза. При этом несколько увеличиваются и его прочностные характеристики.

Как показали наши исследования, легирование металла шва никелем позволяет улучшить и другие широко используемые в механике разрушения конструкций характеристики вязкости наплавленного металла, в частности, параметры критической

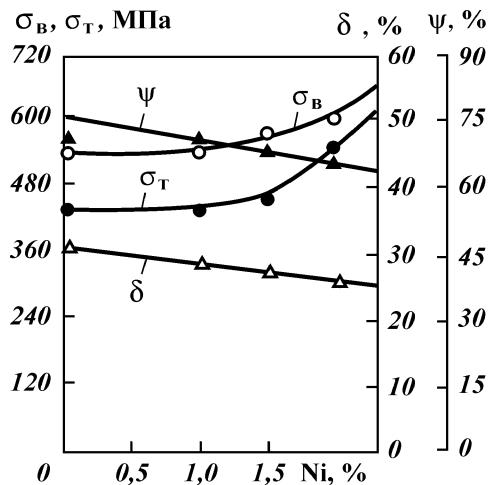


Рис. 4.5. Графики зависимости механических свойств металла шва от содержания никеля в наплавленном металле [70]

интенсивности напряжений (K_{Ic} , МПа · м^{1/2}) и критического раскрытия трещины (σ_c , мм), характеризующие сопротивляемость металла шва раскрытию трещин.

Для изготовления образцов были свареныстыки из стали 09Г2С опытными электродами диаметром 4 мм (варианты М1–М4) и промышленными электродами АНО-11 на переменном токе ($I_{cb} = 180$ А, $U_d = 23$ –24 В) от трансформатора

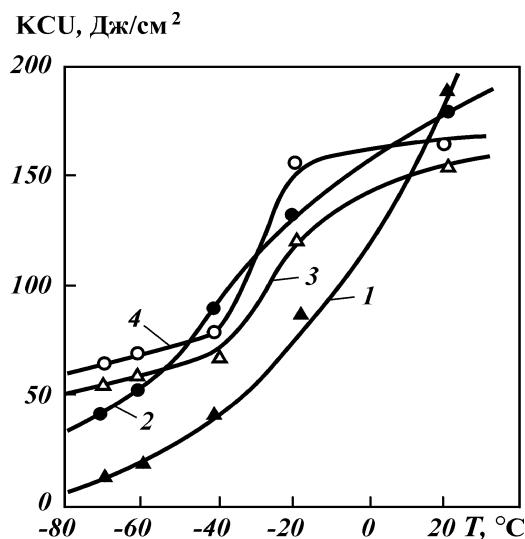


Рис. 4.6. Графики зависимости ударной вязкости металла шва от температуры при различном содержании никеля в наплавленном металле [70]:
1 – 0 % Ni; 2 – 1,0 % Ni;
3 – 1,6 % Ni; 4 – 2,0 % Ni

СТШ-500/80. Надрез на сварных образцах наносили по шву. В качестве опытных электродов использовали электроды АНО-26, в покрытие которых вместо железного порошка вводили никелевый порошок в количестве 0, 1, 2, 3 и 4 %.

Усталостные трещины в образцах выращивали с помощью гидропульсатора ЦДМпу-10 (Германия) при частоте нагружения 10–15 Гц и коэффициенте асимметрии цикла $R = 0,1\text{--}0,2$. Испытания по определению параметров вязкости разрушения проводили на установке УМЭ-10 по стандартной методике [200].

Результаты измерений приведены в табл. 4.4. Видно, что металл сварных швов, легированный никелем (0,5–2 %), имеет большие значения коэффициентов K_{ic} и δ_c во всем диапазоне температур, чем основной металл, т.е. характеризуется более высокой сопротивляемостью разрушению. Наиболее высокие значения критической величины коэффициента интенсивности напряжения K_{ic} и коэффициента раскрытия трещины δ_c получены для сварных швов с концентрацией никеля, равной 1,6–2 %.

Улучшение механических свойств, в частности, ударной вязкости и параметров вязкости разрушения металла шва, легированного никелем, можно объяснить его благоприятным влиянием на структурную и химическую неоднородность на-

Таблица 4.4

Результаты определения значений параметров вязкости разрушения K_{ic} и δ_c в зависимости от температуры испытания

Индекс (марка) элек- трова	Содержа- ние нике- ля в на- плав- ленном металле, %	Пара- метры вязкости разру- шения	Температура испытания, °C			
			+20	-20	-50	-70
МО (АНО-11)	0	K_{ic} , МПа·м ^{1/2}	9,5–106,5	99,2–102,3	75,2–79,5	65,7–69,8
M1	0,5		94,6–110,0	90,0–102,3	68,3–82,0	66,6–72,3
M2	1,0		96,5–108,4	87,3–92,2	71,4–77,5	69,5–76,0
M3	1,6		102,2–115,5	96,4–105,3	78,5–88,4	76,6–84,9
M4 (АНО-25)	2,0		112,0–127,2	102,4–116,1	79,2–98,3	80,5–87,6
Сталь 09Г2С	—		98,5–104,0	88,6–92,5	71,3–78,8	62,1–68,2
МО (АНО-11)	0	δ_c , мм	0,70–0,77	0,46–0,53	0,14–0,23	0,06–0,11
M1	0,5		0,73–0,78	0,57–0,66	0,27–0,32	0,10–0,16
M2	1,0		0,81–0,89	0,61–0,69	0,29–0,36	0,14–0,19
M3	1,6		0,82–0,86	0,74–0,82	0,35–0,46	0,21–0,25
M4 (АНО-25)	2,0		0,84–0,90	0,79–0,85	0,42–0,56	0,24–0,30

При мечание. Разброс значений K_{ic} и δ_c относительно средней величины составляет не более $\pm 10\%$.

плавленного металла. Для оценки степени этого влияния применительно к электродам с основным покрытием, проводились дополнительные исследования с помощью современных методов металлографического анализа.

Исследовали металл однослоинных сварных швов, выполненных опытными электродами с переменным содержанием никеля в покрытии (электроды с индексом М1, М2, М3 и М4, см. табл. 4.1). Химический состав наплавленного металла приведен в табл. 4.2.

Сварку выполняли на постоянном токе при обратной полярности на режиме: $I_{\text{ca}} = 180 \text{ A}$, $U_d = 23\text{--}24 \text{ В}$.

Структуру металла шва изучали на растровом электронном микроскопе модели "JSM-35CF" (фирма "Джеол", Япония). Результаты исследований показали, что структура металла шва электродов М1 (см. табл. 4.1) характеризуется следующими особенностями. Неравнозернистые зерна верхнего бейнита (диаметром 100–700 мкм и длиной 1–2 мм) окаймлены поликристаллической доэвтектоидной ферритной оторочкой шириной 10–20 мкм, не содержащей выделений фаз внедрения, но с неметаллическими включениями и перлитными колониями по ее границам. В теле зерен наблюдаются пластинки карбидов (в основном, карбидов железа) толщиной 7–10 мкм, небольшие перлитные колонии и неметаллические включения обычно сферической формы диаметром 0,1–2 мкм.

Легирование металла шва никелем в количестве 1–2 % вызывает следующие изменения в микроструктуре металла (центральная зона шва):

- а) значительно уменьшились размеры как бейнитных зерен, так и его карбидов, а именно: диаметр зерна – 150–200 мкм (1 % Ni) и 100–150 мкм (2 % Ni);
- б) уменьшилась ширина доэвтектоидного феррита – 6–8 мкм (1 % Ni) и 3–5 мкм (2 % Ni);
- в) уменьшилась толщина карбидов бейнита – 4–5 мкм (1 % Ni) и 2–4 мкм (2 % Ni).

Кроме того, при легировании металла никелем в количестве 2 % обнаружено измельчение доэвтектоидного феррита на субзерна (диаметром 7–10 мкм). Установлено также, что сульфиды в сварных швах, легированных никелем, состоят из соединений серы с марганцем глобулярной формы диаметром ~3 мкм. Следовательно, в данном случае связывание серы в соединение MnS снижает вероятность образования легкоплавкой эвтектики Ni – NiS, что, как известно, способствует повышению стойкости сварных швов против образования горячих трещин [151].

Рентгеноспектральный микроанализ, выполненный на микроанализаторе системы “ORTEC” (США), показал, что никель почти не связывается с неметаллическими включениями, а образует преимущественно твердый раствор с ферритом. Наблюдаются также карбиды марганца, в состав которых входит никель. Кроме того, было замечено существенное влияние никеля на химическую неоднородность, проявляющуюся в уширении ликвационных полос фосфора и марганца и в уменьшении степени неравномерного распределения таких элементов, как кремний и сера, что хорошо согласуется с результатами работ [23, 151].

Сопоставление данных структурного и микрорентгеноспектрального анализа позволяет предположить, что улучшение пластических свойств металла шва при легировании никелем связано с тем, что никель смешает область $\gamma - \alpha$ -превращения в сторону более низких температур, способствуя тем самым образованию достаточно мелкодисперсной и однородной структуры нижнего бейнита с минимальной шириной дозвтектоидной ферритной оторочки. Такая структура, как известно [36], благоприятствует обеспечению высоких механических свойств металла шва, в частности его ударной вязкости.

Количественную оценку влияния структурного состояния наплавленного металла на механические свойства дали, используя зависимость критических напряжений разрушения от размеров (диаметра) зерна металла, полученную в работе [70]:

$$\sigma_{kp} = K_p \cdot d^{-1/2}, \quad (4.1)$$

где K_p – коэффициент интенсивности разрушающих напряжений для однородной структуры; d – исходный размер (условный диаметр) зерна.

Из выражения (4.1) следует, что с уменьшением размера зерна возрастает величина критических напряжений разрушения. Эта зависимость получена для случая однородной микроструктуры аустенитных сталей и применительно к сварным швам, характеризующимся неоднородной структурой, она не вполне приемлема. Наиболее характерным признаком структуры шва является наличие участков дозвтектоидного феррита по границам зерен. Известно, что феррит – мягкая структурная составляющая, в то время как бейнитный пакет – высокопрочная. Поэтому из-за неоднородности (по прочностным характеристикам) структурных составляющих шва на их границах будут существовать локальные области с повышенной концентрацией напряжений, которые могут быть причиной преждевременного хрупкого разрушения сварного соединения.

С учетом современных представлений о механизме разрушения металлов [13, 26, 151] оценим величину напряжений, возникающих на границе неоднородных участков структур.

В связи с тем, что изменение одноосности поля напряжений у бейнитного пакета аналогично случаю концентрации напряжений у цилиндрического включения, наиболее целесообразно воспользоваться результатами, полученными в работе [27]. Рассмотрим “критический” случай, когда бейнитный пакет расположен в структуре перпендикулярно к внешнему напряжению. В связи с тем, что модуль сдвига бейнита не равен модулю сдвига феррита, значение локализованных напряжений, согласно [103, 27], в 1,2 раза превосходит напряжение на участке равномерной деформации. С учетом этого коэффициент интенсивности разрушающих напряжений на границе феррита и бейнитного пакета можно определить по формуле [70]

$$K_{p,n} = 0,85\sqrt{300\gamma E/\pi}, \quad (4.2)$$

где γ – удельная поверхностная энергия; E – модуль сдвига.

Тогда критические напряжения хрупкого разрушения для случая неоднородной структуры шва равны

$$\sigma_{kp,n} = K_{p,n} \cdot d_{\phi}^{-1/2} = 15d_{\phi}^{-1/2}. \quad (4.3)$$

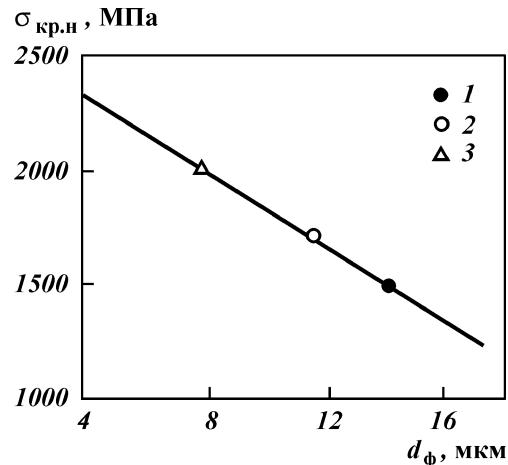
Результаты расчета величины $\sigma_{kp,n}$ для ранее рассмотренных трех видов микроструктур, легированных никелем в количестве 0,1 и 2 %, приведены на рис. 4.7. Видно, что металл швов, легированных 1–2 % никеля, менее подвержен хрупкому разрушению, вызванному структурной неоднородностью, чем металл, не содержащий никеля в своем составе.

Данные фрактографического анализа образцов, испытанных на ударный изгиб (в интервале температур $-70\ldots20$ °C), показал, что изломы металла шва, легированного никелем, представляют собой вязкие участки ямочного типа. При этом доля вязкой составляющей в изломе таких образцов составляет не менее 95 %, в то время как у образцов без никеля она не превышает 45–50 %.

Для выявления структур, ответственных за разрушение, изломы образцов подвергали глубокому травлению в 3%-ном растворе HNO_3 . Обнаружено, что сварные швы, не легированные никелем, разрушаются по зоне доэвтектоидного феррита: на фасетках скола протравливается структура феррита.

В то же время сварные швы, легированные 2 % никеля,

Рис. 4.7. Расчетная зависимость критических напряжений хрупкого разрушения для шва с неоднородной структурой от размера зерна дозвтектоидного феррита в сварном шве:
 1 – 0 % Ni; 2 – 1 % Ni; 3 – 2 % Ni



разрушаются по плоскостям скола пакетов нижнего бейнита. Описанные выше изменения характера разрушения шва по мере увеличения концентрации никеля, по-видимому, являются причиной наблюдаемого роста его ударной вязкости.

Повышение ударной вязкости в результате легирования шва никелем обусловлено не только измельчением структуры металла шва, но и влиянием никеля на дислокационную структуру ферритной матрицы и бейнитных пакетов [16]. Никель, входящий в состав бейнитных пакетов, снижает их твердость, тем самым благоприятствуя пластической деформации [16, 27].

Пластифицирование матрицы зерна никелем подтверждается фрактографическими исследованиями изломов образцов. Так, в шве, легированном 2 % никеля, наблюдается вязкое разрушение по механизму зарождения и слияния микропустот у неметаллических включений. В то же время разрушение квазисколом, наблюдаемое при испытании не легированных никелем образцов, происходит, как правило, в теле ферритных оторочек вблизи крупных неметаллических включений (диаметром более 2–4 мкм), служащих концентраторами напряжений. Микропустоты, путем слияния которых образуется вязкая трещина критической длины, от которой начинается разрушение сколом, могут возникать как вокруг неметаллических включений, так и в результате расслоений по границам ферритных зерен [100].

Испытания показали, что наиболее высокие и стабильные значения ударной вязкости (59–70 Дж/см² при t = -60 °C) и

характеристик сопротивления развитию трещин ($K_{Ic} = 76,6 - 87,6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ и $\delta_c = 0,21 - 0,30$ при $t = -70^\circ\text{C}$) металла шва хладостойких сталей достигаются при концентрации никеля в нем от 1,6 до 2,2 %, которая реализуется введением в электродное покрытие никелевого порошка в количестве 3–4 %.

С учетом изложенного выше, нами был выбран оптимальный химический состав наплавленного металла (в %): 0,10 C; 0,20–0,40 Si; 0,80–1,2 Mn; 1,6–2,2 Ni; S, P ≤ 0,025, реализуемый оптимальным содержанием и соотношением ферросплавов в электродном покрытии: 4–5 % FeMn, 5–8 % FeSi, 7–10 % FeTi; FeTi : FeSi : FeMn = 2 : 1,5 : 1.

4.3. ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ РАСКИСЛЕНИЯ И ЛЕГИРОВАНИЯ СВАРНЫХ ШВОВ ТРУБОПРОВОДОВ

Целью исследования являлось изучение влияния легирования на структуру и механические свойства сварных швов и выбор оптимальной системы раскисления и легирования покрытий фтористокальциевых электродов.

Сваривали образцы из стали 17Г1С с V-образной разделкой кромок. Сварка осуществлялась на постоянном токе обратной полярности на режиме $I_{cb} = 180 - 200 \text{ A}$, $U_d = 23 - 24 \text{ В}$ электродами АНО-26 (диаметром 4 мм) от выпрямителя ВДУ-504.

Исследованию подвергались следующие системы легирования: Si–Mn, Si–Mn–Mo и Si–Mn–Mo–Ni. Химический состав металла шва определялся методом спектрального анализа на поверхности изломов ударных образцов. При легировании Si–Mn содержание легирующих элементов в металле шва изменялось в пределах Si = 0,2–0,8 % и Mn = 0,6–2,0 %. При комплексном легировании Si–Mn–Mo содержание легирующих составляло: Si = 0,3–0,4 %, Mn = 1,3–1,35 %, Mo = 0,1–0,55 %. В некоторых случаях содержание кремния было увеличено до 0,7–0,8 %. При комплексном легировании Si–Mn–Mo–Ni изменилось содержание никеля в пределах от 0,5 до 1,5 % при содержании Si = 0,3–0,36 %, Mn = 1,25–1,3 % и Mo = 0,2–0,23 %. Механические свойства металла шва определялись согласно ГОСТ 6996–66.

Определялась ударная вязкость по оси шва на образцах с круглым (по Менаже) и острым (по Шарпи) надрезом в ин-

тервале температур от +20 до -60°C . В изломе ударных образцов оценивалась доля вязкой составляющей и проводились металлографические исследования металла осевой зоны шва.

Графики построены по средним значениям из трех измерений.

Эксперименты проводили в Институте электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины.

Система Si–Mn. Проведенными исследованиями установлено, что увеличение содержания в металле шва марганца от 0,7 до 1,5 % практически не влияет на размер зерна. Равноосные зерна диаметром 300–400 мкм окружены поликристаллической ферритной оторочкой. При увеличении содержания марганца от 0,7 до 1,5 % толщина ферритных оторочек уменьшается от 40–50 до 25–30 мкм, а объемная доля частиц второй фазы возрастает от 6 до 12 %. При более высоких содержаниях марганца (до 2,0 %) доля частиц второй фазы в металле шва составляет 14–16 %.

Увеличение объемной доли частиц второй фазы с ростом содержания марганца объясняется повышением устойчивости аустенита, снижением скорости его превращения и смещением фазовых превращений в область образования промежуточных структур.

Увеличение содержания кремния в металле шва приводит к формированию игольчатой структуры по границам зерен. При этом существенно возрастает толщина ферритных оторочек и площадь, занимаемая обособленными полями феррита.

Такое влияние кремния на структуру металла шва связано с замедлением процессов карбидообразования [16]. Неоднородность структуры можно объяснить ликвацией кремния, что подтверждается данными работы [23].

Сварные швы с такой структурой обладают наиболее низкими значениями ударной вязкости (рис. 4.8).

Увеличение содержания марганца в металле шва от 1 до 2 % приводит к росту временного сопротивления разрушению в 1,3–1,5 раза в зависимости от содержания кремния. При содержаниях марганца более 1,5 % снижаются пластические свойства металла шва. Наиболее низкие значения пластичности получены при содержаниях кремния 0,7–0,8 % (см. рис. 4.8). Ударная вязкость металла шва повышается с ростом содержания марганца до 1,5–1,6 %, а дальнейшее его увеличение приводит к снижению ударной вязкости. Наиболее заметно влияет на ударную вязкость кремний. Увеличение его содержания в металле шва до 0,6–0,8 % приводит к снижению ударной вязкости и росту хрупкой составляющей в изломе удар-

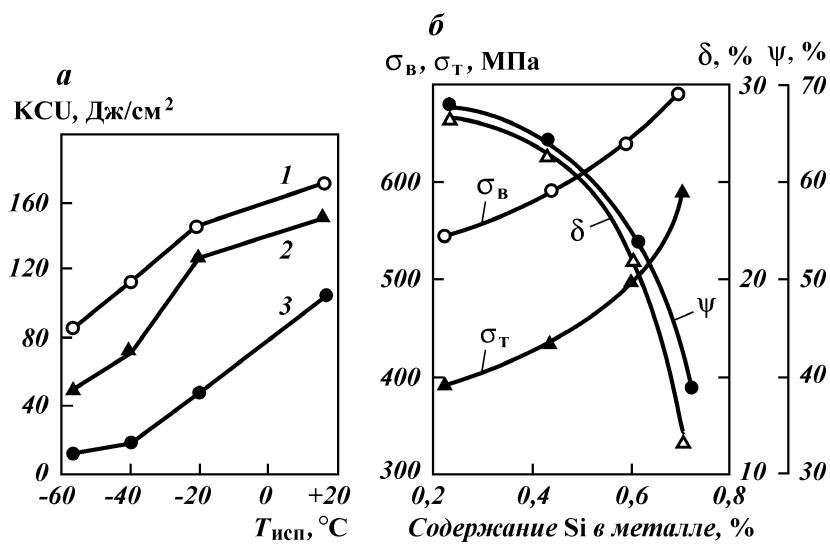


Рис. 4.8. Влияние кремния на механические свойства и ударную вязкость металла шва:
а – 1 – 0,11 % С, 0,45 % Si, 1,55 % Mn; 2 – 0,11 % С, 0,62 % Si, 1,48 % Mn;
3 – 0,11 % С, 0,75 % Si, 0,52 % Mn; б – 0,1 % С, 0,48–1,55 % Mn

ных образцов. При этом возрастает влияние радиуса надреза образцов (табл. 4.5).

Такое влияние кремния в значительной степени связано со структурой металла шва. По-видимому, необходимо учитывать и то, что кремний, легируя феррит, сильно искажает его кристаллическую решетку. В связи с этим уменьшается подвижность дислокации и увеличивается их взаимодействие с атомами внедрения. В таких условиях облегчается зарождение и развитие трещин у неметаллических включений, крупных час-

Таблица 4.5

Доля вязкой составляющей в изломе ударных образцов, %

Химический состав металла шва, %		Температура испытаний, °С		
Si	Mn	+20	-20	-40
0,45	1,55	80	40	–
0,62	1,48	60	15	5
0,75	1,52	50	–	–
0,41	1,02	60	10	–
0,5	2,0	50	10	–

тиц второй фазы, снижаются пластические свойства материала и повышается склонность к хрупкому разрушению.

Система Si–Mn–Mo. Содержание молибдена в металле швов изменялось в пределах от 0,1 до 0,55 %. Металлографическими исследованиями установлено, что увеличение содержания молибдена до 0,3 % и более приводит к уменьшению диаметра зерна до 100–150 мкм и образованию по границам зерен прерывистых ферритных оторочек толщиной 5–8 мкм. На некоторых участках границ зерен ферритные оторочки отсутствуют. С увеличением содержания молибдена от 0,1 до 0,5 % для частиц второй фазы возрастает от 11–12 до 14–16 %. Наиболее дисперсные частицы второй фазы получены при содержаниях молибдена 0,1–0,3 %. При содержании молибдена более 0,5 % наблюдается укрупнение частиц второй фазы по границам зерен. Увеличение объемной доли частиц второй фазы объясняется смещением температур фазовых превращений в область промежуточных структур и карбиообразующими свойствами молибдена. Уменьшение размеров зерна, ферритных оторочек и частиц второй фазы объясняется адсорбционными свойствами молибдена по отношению к границам раздела образующих фаз ($\alpha \rightarrow \gamma$) и (α -карбид). Адсорбируясь на границах образующихся частиц, молибден препятствует их росту [16]. Избыток молибдена приводит к образованию крупных сложнолегированных карбидов по границам зерен, что является причиной снижения ударной вязкости [16].

Равномерное распределение частиц второй фазы объясняется влиянием молибдена на снижение ликвации легирующих элементов, принимающих непосредственное участие в формировании частиц второй фазы в ферритной матрице [16].

Существенно влияет на структуру металла швов, легированных кремнием, марганцем, молибденом, кремний. Увеличение содержания кремния от 0,2 до 0,6 % приводит к формированию сплошных ферритных оторочек и укрупненных частиц второй фазы.

Формирование такой структуры способствует снижению ударной вязкости металла шва (рис. 4.9). В связи с этим содержание кремния в металле швов, легированных Si–Mn–Mo, целесообразно ограничить концентрацией 0,3–0,4 %. Увеличение содержания молибдена в металле шва более 0,2 % при постоянном содержании кремния и марганца повышает прочность и снижает пластичность.

В исследованном интервале температур получены высокие показатели ударной вязкости (рис. 4.10). В меньшей степени проявляется влияние радиуса надреза по сравнению с другими

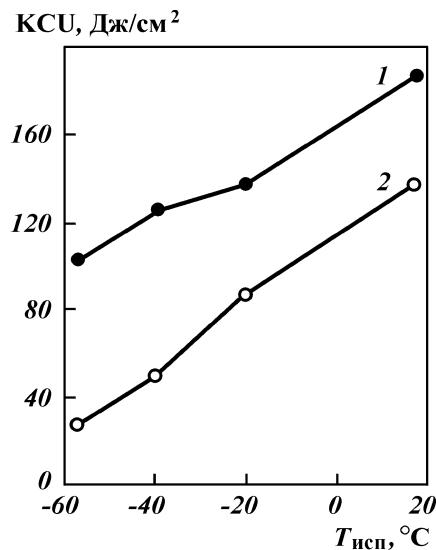


Рис. 4.9. Влияние кремния на ударную вязкость металла швов при комплексном легировании:
1 – 0,35% Si, 1,35% Mn, 0,3% Mo;
2 – 0,65% Si, 1,33% Mn, 0,28 Mo

Таблица 4.6

Доля вязкой составляющей в изломе ударных образцов, %

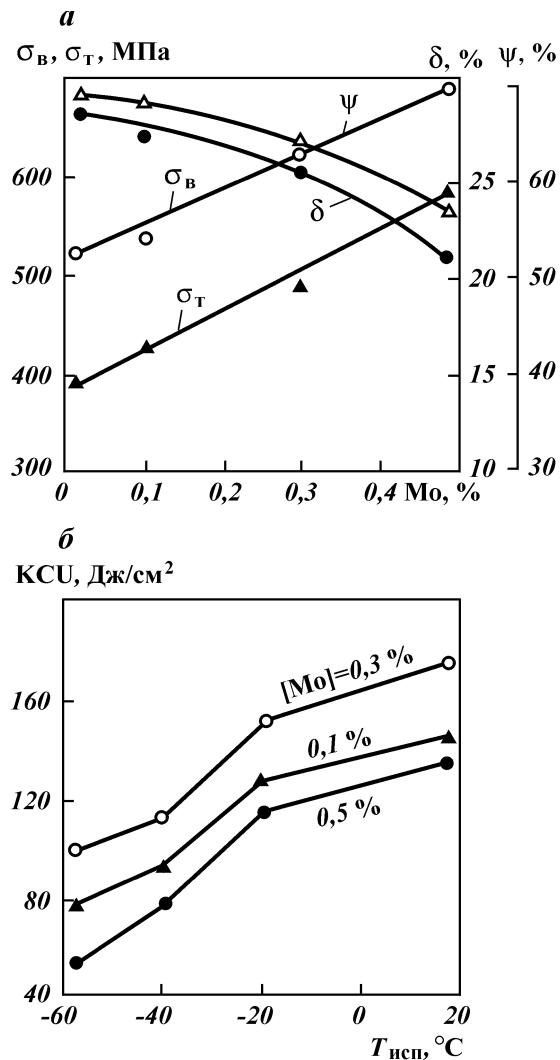
Химический состав металла шва, %			Температура испытаний, °C		
Si	Mn	Mo	+20	-20	-40
0,38	1,32	0,10	90	50	20
0,35	1,35	0,31	100	90	70
0,32	1,40	0,55	80	60	30
0,22	1,38	0,32	100	90	70
0,65	1,33	0,28	60	20	–
0,36	1,35	0,20	100	80	60

системами легирования. По мере увеличения содержания молибдена до 0,3 % растет доля вязкой составляющей в изломе ударных образцов (табл. 4.6). При содержаниях молибдена свыше 0,3 % в большей степени проявляется влияние температуры и радиуса надреза на величину ударной вязкости.

Система Si–Mn–Mo–Ni. Содержание марганца, кремния и молибдена в металле шва поддерживалось на одном уровне, а содержание никеля изменялось от 0,5 до 1,5 %. Комплексное введение этих элементов осуществлялось с целью получения более дисперсной структуры, равномерного распределения частиц второй фазы и исключения образования ферритных оторочек.

Металлографическими исследованиями установлено, что при содержаниях никеля более 0,9 % доля частиц второй фазы

Рис. 4.10. Влияние содержания молибдена на механические свойства металла



составляет 18–20 %. В основном это частицы размером 1×1 мкм и менее, которые равномерно распределены в ферритной матрице.

При сварке на повышенных режимах ($I_{cb} = 220$ А, $\varnothing 4$ мм) возрастает дисперсность частиц второй фазы, полностью отсутствуют ферритные оторочки. Формирование такой структуры обеспечивает высокие показатели ударной вязкости

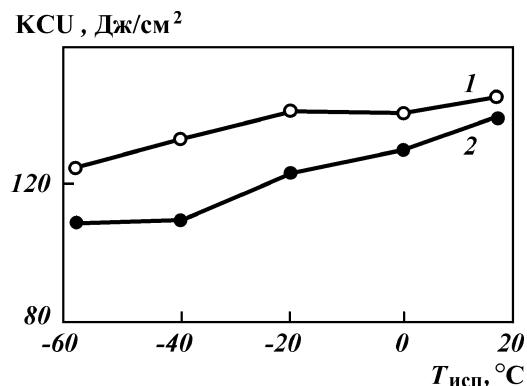


Рис. 4.11. Влияние погонной энергии сварки на ударную вязкость металла швов (0,35 % Si; 1,3 % Mn; 0,9 % Ni; 0,2 % Mo). Энергия: 1 – 1 кДж/см, 2 – 2 кДж/см

(рис. 4.11). Наиболее высоки показатели ударной вязкости при содержании никеля 0,9–1,2 %. Для металла швов с системой легирования Si–Mn–Mo–Ni получены наиболее высокие и стабильные показатели ударной вязкости. В изломах ударных образцов выше доля вязкой составляющей. Проведенные исследования позволяют заключить, что высокие механические свойства металла швов, выполненных электродами с покрытием основного вида, обеспечиваются при оптимальном уровне легирования ферритной матрицы в сочетании с равномерно распределенными в ней частицами второй фазы.

Наличие структурных факторов, приводящих к негомогенной пластической деформации и высокой концентрации напряжений у частиц второй фазы или неметаллических включений (ферритные оторочки и обособленные поля феррита), создает условия зарождения и развития микротрешин до критического размера и перехода к хрупкому разрушению.

Таким образом, в металле швов, содержащих до 0,12 % С и легированных кремнием и марганцем, увеличение содержания кремния более 0,4 % приводит к укрупнению частиц второй фазы, ферритных оторочек и появлению в теле зерна обособленных полей феррита. При содержании кремния 0,7–0,8 % в металле швов формируется структура верхнего бейнита по границам зерен. При увеличении содержания марганца, никеля, молибдена повышается доля и дисперсность частиц второй фазы, при этом растет прочность и ударная вязкость металла сварных швов. Наибольшая доля частиц второй фазы получена при легировании марганцем и молибденом, а наибольшая дисперсность – при легировании молибденом.

Учитывая изложенное выше, можно сделать вывод, что для получения высоких механических свойств металла швов на

низколегированных сталях с $\sigma_b = 500\text{--}600$ МПа (марок 10ХСНД, 10ХНИМ), целесообразно комплексное легирование швов 0,2–0,4 % Si, 1,2–1,3 % Mn, 0,9–1,2 % Ni, 0,2–0,3 % Mo; на кремнемарганцовистых и кремнемарганцеванадиевых сталях (марок 09Г2С, 09Г2, 17ГС, 17Г1СФ) 0,2–0,4 % Si, 1,3–1,5 % Mn и 0,15–0,3 % Mo. Эффективным средством снижения размера зерна и частиц второй фазы металла ЗТВ и обеспечения повышения ударной вязкости является выполнение процесса сварки при минимальных значениях погонной энергии. Для этого швы необходимо выполнять на малых токах не в один, а в несколько проходов, т.е. с наложением большого количества валиков наплавляемого металла.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что наиболее высокие и стабильные значения ударной вязкости (59–70 Дж/см² при $t = -60$ °С) и характеристики сопротивления развитию трещин ($K_{Ic} = 76,6\text{--}87,6$ МПа·м^{1/2} и $\delta_c = 0,21\text{--}0,30$ мм при $t = -70$ °С) металла шва хладостойких сталей достигаются при концентрации никеля в нем от 1,6 до 2,2 %, которая реализуется введением в электродное покрытие никелевого порошка в количестве 3–4 %. Определен оптимальный химический состав наплавленного металла, обеспечивающий получение мелкозернистой структуры, содержащей незначительное количество неметаллических включений глобулярной формы (в %): С ≤ 0,10; 0,20–0,40 Si; 0,8–1,20 Mn; 1,6–2,2 Ni; S, P ≤ 0,025, реализуемый оптимальным содержанием и соотношением ферросплавов в электродном покрытии: 4–5 % FeMn, 5–8 % FeSi, 7–10 % FeTi;
FeTi : FeSi : FeMn = 2 : 1,5 : 1.

2. Для получения высоких механических свойств металла швов на низколегированных сталях с $\sigma_b = 500\text{--}600$ МПа (марок 10ХСНД, 10ХНИМ), целесообразно комплексное легирование швов 0,2–0,4 % Si; 1,2–1,3 % Mn; 0,9–1,2 % Ni; 0,2–0,3 % Mo; на кремнемарганцовистых и кремнемарганцеванадиевых сталях (марок 09Г2С, 09Г2, 17ГС, 17Г1СФ) 0,2–0,4 % Si, 1,3–1,5 % Mn и 0,15–0,3 % Mo. Эффективным средством снижения размера зерна и частиц второй фазы металла ЗТВ и обеспечения повышения ударной вязкости является выполнение процесса сварки при минимальных значениях погонной энергии. Для этого швы необходимо выполнять на малых токах не в один, а в несколько проходов, т.е. с наложением большого количества валиков наплавляемого металла.

Глава 1

ВЗАИМОСВЯЗЬ ПЕРВИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛА С ЕГО ХИМИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТЬЮ И ФОРМИРОВАНИЕМ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛА СВАРНЫХ ШВОВ (аналитический обзор литературы)

Известно [11, 52], что трещиностойкость металла сварного шва в процессе его кристаллизации определяется величиной эффективного интервала затвердевания и температурного интервала хрупкости (ТИХ). Величина последнего зависит от концентрационной микронеоднородности, которая снижает температуру кристаллизации системы [159]. Концентрационная микронеоднородность, в свою очередь, неразрывно связана с перераспределением примесей в процессе первичной кристаллизации металла, влияющим на формирование его структуры [29, 79]. Металлографический анализ причин снижения трещиностойкости металла шва в температурном интервале его кристаллизации сводится к рассмотрению взаимосвязи первичной кристаллизации и перераспределения примесей.

1.1. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЕРВИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ

Процесс кристаллизации представляет собой фазовое превращение, состоящее из двух стадий – образования зародышей (центров кристаллизации) и их дальнейшего развития в первичные кристаллиты [79, 168, 161]. Термодинамическим условием осуществления такого процесса является снижение свободной энергии системы [43, 148]. В случае многокомпонентных систем первичная кристаллизация реализуется в условиях концентрационного переохлаждения расплава [11, 77, 163].

Скорость первичной кристаллизации лимитируется теплоотводом от границы раздела фаз через уже затвердевший металл [2, 28, 77] и особенностями перераспределения примесей

на межфазной границе [167]. При переохлаждении расплава на ней практически мгновенно устанавливаются равновесные концентрации примесей, определяемые природой фаз, температурой и кривизной поверхности раздела [167]. Указанное перераспределение примесей осуществляется путем разделительной диффузии [90, 91].

При кристаллизации сплавов, для которых характерны диаграммы состояния, соответствующие показанной на рис. 1.1, а, концентрация примеси и жидкости у фронта кристаллизации достигает C_0/K_0 и в более отдаленных объемах расплава, благодаря развитию выравнивающей диффузии и конвекции, уменьшается до N_0 [18, 37, 91, 159].

Слой жидкости, в котором реализуется указанный градиент концентрации, называют диффузным [150], или зоной концентрационного переохлаждения [163]. В этом слое перенос атомов примеси контролируется процессом диффузии [79, 150, 163]. Градиент концентрации у границы раздела фаз определяется

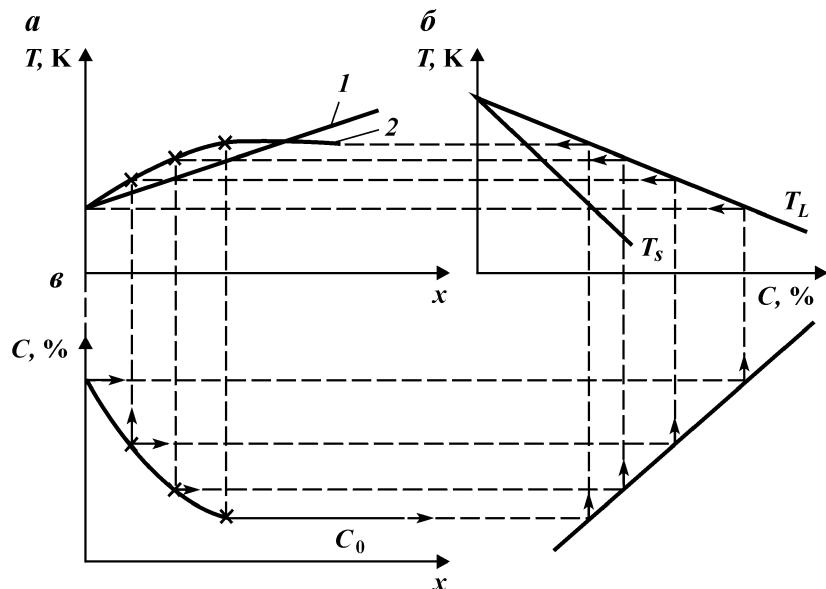


Рис. 1.1. Взаимосвязь концентрационного переохлаждения с распределением примеси и градиентом температур в жидкой фазе перед фронтом кристаллизации:

а – зона концентрационного переохлаждения; *б* – высокотемпературный участок диаграммы состояния бинарной системы; *â* – распределение примеси перед фронтом кристаллизации

соотношением скоростей отвода и подвода примеси, которое, в свою очередь, зависит от коэффициента диффузии примеси в жидкости и скорости перемещения фронта кристаллизации [18, 77, 152].

В стационарном режиме, когда распределение примеси у межфазной границы не изменяется в течение всего периода кристаллизации и мало отличается от такового перед плоским фронтом, постоянство диффузионного потока примеси в элементарном объеме жидкости, примыкающем к фронту кристаллизации, описывается зависимостью [18, 159, 163]

$$D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) + R \frac{\partial C}{\partial x} = 0, \quad (1.1)$$

где D – коэффициент диффузии примеси в жидкости; R – скорость перемещения фронта кристаллизации; C – концентрация элемента в расплаве.

Решение этого уравнения [18, 159, 163] характеризует распределение примеси перед фронтом кристаллизации:

$$C_L = C_0 \left(1 + \frac{1 - K_0}{K_0} e^{-\frac{R}{D} x} \right), \quad (1.2)$$

где \tilde{N}_L – концентрация примеси на расстоянии x от фронта кристаллизации; C_0 – исходная концентрация примеси в расплаве; K_0 – равновесный коэффициент распределения примеси.

Графическое изображение зависимости (1.2) показано на рис. 1.1, а.

Элементарный объем жидкости, отстоящий от фронта кристаллизации на расстояние x , имеет свою равновесную температуру начала кристаллизации, которая определяется из равновесной диаграммы состояния, либо рассчитывается по данным этой диаграммы с помощью уравнения [18, 29]

$$T_L = T_0 - m C_0 \left(1 + \frac{1 - k_0}{k_0} e^{-\frac{R}{D} x} \right), \quad (1.3)$$

где T_L – температура ликвидуса жидкости состава C_L ; T_0 – температура кристаллизации чистого металла; m – тангенс угла наклона линии ликвидуса.

Зависимость (1.3) представлена кривой 2 на рис. 1.1, а.

Если предположить, что затвердевание происходит только

на движущемся фронте кристаллизации, то температура на нем T_1 должна соответствовать равновесной температуре ликвидуса расплава, находящегося в этой зоне [18, 29], т.е.

$$T_1 = T_0 - \frac{mC_0}{K_0}. \quad (1.4)$$

Поскольку первичная кристаллизация сплавов развивается при положительном температурном градиенте в жидкой фазе [18, 39, 113], то температура в любой точке x составит [18, 29]

$$T = T_0 - \frac{mC_0}{K_0} + C_L x, \quad (1.5)$$

где C_L – температурный градиент в жидкости; T – фактическая температура жидкости в точке x .

Зависимость (1.5) представлена линией 1 на рис. 1.1, а.

Уровень концентрационного переохлаждения определяется при постоянном значении x как разность ординат линий 1 и 2 (см. рис. 1.1, а).

Анализ приведенных выше зависимостей позволяет заключить, что примесь, которая значительно снижает температуру плавления системы, в большей мере способствует концентрационному переохлаждению. Исходя из диаграмм состояния бинарных систем Fe – C; Fe – S; Fe – P; Fe – Si; Fe – Mn [25, 170] примесные и легирующие элементы по их способности снижать температуру плавления сплава можно расположить в последовательности – S; P; C; Si; Mn. Отметим, что в той же последовательности увеличиваются равновесные коэффициенты распределения (табл. 1.1) и снижается дендритная ликвация указанных элементов [37, 77, 198].

Описанная модель концентрационного переохлаждения соответствует равновесному распределению примеси, однако в большинстве случаев кристаллизация протекает в неравновесных условиях. В связи с этим распределение примеси должно характеризоваться не равновесным, а эффективным коэффициентом распределения, величина которого определяется соотношением [29, 79, 128, 163]

$$K = \frac{1}{1 + \left(\frac{1 - K_0}{K_0} \right) e^{-\frac{R\delta}{D}}}, \quad (1.6)$$

где K – эффективный коэффициент распределения; D – ко-

Таблица 1.1
Коэффициенты распределения элементов в железе

Химический элемент	Коэффициент распределения K_0	Источник информации	Химический элемент	Коэффициент распределения K_0	Источник информации
S	0,1 0,02	[4] [77, 152]	Cr	0,95	[29, 77, 152, 172]
P	0,05 0,13 0,07	[172] [29, 79, 157] [29]	Ti	0,14 0,5	[77, 152] [29]
C	0,18 0,13	[29] [79, 157, 172]	Al	0,92 0,5	[77, 152, 172] [29]
Si	0,6 0,66	[29] [79, 57, 172]	O	0,02 0,10	[29, 77, 152] [29]
Mn	0,84	[29, 79, 152, 172]	H	0,32	[77, 152]
Ni	0,8	[29, 79, 152, 172]	N	0,3 0,28	[29] [77, 152]

коэффициент диффузии примеси; R – скорость перемещения фронта кристаллизации; δ – ширина диффузионного слоя.

Авторы [79, 128] отмечают, что в условиях вынужденной конвекции даже при больших скоростях кристаллизации эффективный коэффициент распределения, изменяясь в пределах $K_0 \leq K < 1$, не достигает значения, равного единице.

Анализ зависимости (1.6) показывает, что увеличение коэффициента диффузии примеси, уменьшение скорости перемещения фронта кристаллизации и ширины диффузионного слоя приводят к росту градиента концентрации примеси у межфазной границы.

Отметим, что параметр δ зависит от скорости конвективного перемешивания расплава и уменьшается при интенсификации последнего [79, 24, 130, 159], однако даже при достаточно интенсивной конвекции в расплаве у поверхности кристаллитов остается ламинарный слой с малым, но конечным градиентом концентрации примеси [159]. По мнению автора работы [163], значение параметра δ определяется скоростью перемещения расплава параллельно поверхности раздела фаз и зависит от его вязкости. По данным [163] ширина диффузного слоя изменяется от 10^{-3} (в случае интенсивного перемешивания) до 1 мм (при естественной конвекции).

В условиях концентрационного переохлаждения межфазная поверхность стимулирует несамопроизвольное затвердевание

расплава, стремясь устранить переохлаждение [130]. На первоначально плоском фронте кристаллизации возникает ряд выступов, прорастающих в расплав [79, 159, 163]. При этом развивается диффузия примеси от вершин выступов в боковых направлениях, приводя к ее накоплению между выступами [79, 130, 158, 159]. Последнее обстоятельство затрудняет развитие выступов в боковом направлении, и они занимают ограниченную площадь на фронте кристаллизации [130, 163].

Величина (ширина зоны) концентрационного переохлаждения, которая, в свою очередь, зависит от содержания примеси в расплаве ($\delta\epsilon_0$), скорости перемещения фронта кристаллизации (R) и температурного градиента в расплаве (G_L), предопределяет характер первичной структуры металла. Согласно данным [79, 130, 158, 159, 163], по мере распределения концентрационного переохлаждения первичная структура изменяется от ячеистой и ячеисто-дендритной (столбчатые дендриты) к дендритной форме. Качественная картина этих изменений показана на рис. 1.2. При температурном градиенте, соответствующем линии 01, фронт кристаллизации плоский, при 02 на фронте кристаллизации появляются выступы и металл кристаллизуется в ячеистой форме, при 03 выступы становятся более вытянутыми в направлении расплава и кристаллизация развивается в ячеисто-дендритной форме.

Экспериментальные исследования взаимосвязи температурного градиента в расплаве с характером первичной структуры, проведенные в условиях кристаллизации стальных слитков, показали, что столбчатая (транскристаллитная) структура образуется при температурном градиенте $\frac{\partial T}{\partial x} < 6,0$ град/мм; переходная структура – при $\frac{\partial T}{\partial x} \approx 1,5-6,0$ град/мм, а равновесная – при $\frac{\partial T}{\partial x} > 1,5$ град/мм [44].

В соответствии с типом первичной структуры боковой диффузионный поток примеси на фронте кристаллизации приводит к ячеистой или дендритной ликвации [18, 130, 163].

Химическая микронеоднородность и связанная с ней стойкость металла против образования кристаллизационных трещин определяется не только процессом дендритной (ячеистой) ликвации примеси, но и полнотой протекания разравнивающей диффузии в твердой и жидкой фазах, зависящей от интенсивности охлаждения [79, 91]. Исследования указанной зависимости, проведенные авторами работы [91] на сплавах Al –

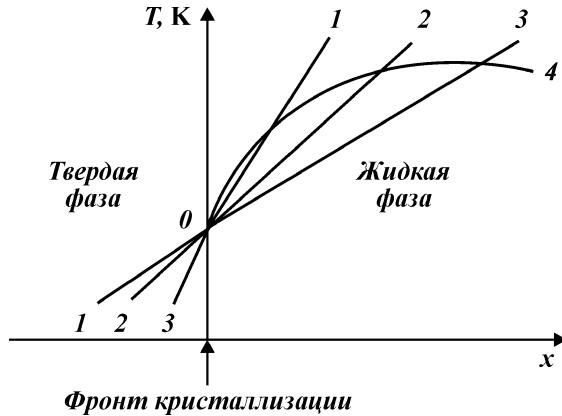


Рис. 1.2. Концентрационное переохлаждение расплава перед движущимся фронтом кристаллизации сварочной ванны.

Распределение температур в жидкой фазе перед точками (см. рис. 1.3): 1–1 – „„, „„, 2 – 2 – перед точкой k ; 3 – 3 – перед точкой \ddagger ; 4 – равновесная температура кристаллизации

Си, показали, что при скоростях охлаждения, характерных для кристаллизации слитков и сварных швов (десятки и сотни град/мин), концентрация примеси в центральных участках дендритов остается практически постоянной и соответствует равновесной. В то же время интенсификация охлаждения расплава вызывает повышение концентрации примеси на междендритных границах.

Развитию дендритной (ячеистой) ликвации соответствует перитектическое превращение [195]



В неравновесных условиях, вследствие торможения диффузионных процессов, перитектическое превращение развивается в интервале температур, указанных в [159, 163], и характеризуется рядом особенностей. Во-первых, диффузия примеси осуществляется через объем второй фазы (γ_{Fe}), окружающей первую (δ_{Fe}) [159, 163]. Благодаря этому тормозится процесс превращения [159, 163]. Во-вторых, если растворимость примеси во второй фазе (γ_{Fe}) будет меньше, чем в первой (δ_{Fe}), то должно происходить дальнейшее накопление примеси в жидкой фазе (L_{Fe}). Данные, характеризующие растворимость S, P, C, Si и Mn в $\delta(\alpha)$ и γ -железе, приведены в табл. 1.2. В третьих, такое превращение не изменяет ориентацию первичных кристаллов (дендритов, ячеек) [79].

Таблица 1.2

Растворимость в железе примесных и легирующих элементов

Растворитель	Примесный элемент	Предельная растворимость примеси в растворителе, %	Источник информации
δ – железо	S	0,18; 0,31	[25, 135, 195]
γ – железо		0,05; 0,09	
α – железо	P	2,8	[25, 195]
γ – железо		0,2 – 0,3; 0,24	
δ – железо	C	0,1; 0,11	
γ – железо		2,0; 2,04	[9, 36, 159]
α – железо	Si	14,4	
γ – железо		2,1	[25]
δ – железо	Mn	9,6	[25, 170]
γ – железо		Не ограничена	

Помимо ликвации по границам дендритов (ячеек), может развиваться микроликвация, обусловленная встречным ростом кристаллов. Она образуется при объединении примыкающих к кристаллам слоев жидкости. В результате этого концентрация примеси в зоне срастания может значительно повышаться [29, 79, 158]. По данным микрорентгеноспектрального и радиографического анализов [79, 82, 106] концентрация примеси в участках зоны срастания не отличается от таковой в пограничных зонах ячеек или междуосных пространствах дендритов.

В кристаллизующихся системах может наблюдаться слоистость или полосчатость распределения примесей, возникновение которой объясняют флуктуациями скорости перемещения фронта кристаллизации, изменениями ширины диффузационного слоя и колебаниями эффективного коэффициента распределения примеси [79, 159, 163].

Наряду с рассмотренными видами концентрационной неоднородности наблюдаются изменения состава, появляющиеся в макроскопических масштабах (зональная ликвация). Различают три разновидности зональной ликвации – нормальную, обратную и по плотности [77, 158, 172]. Первая связана с накоплением примеси в расплаве по мере развития процесса кристаллизации [159]. Вторая – с выдавливанием жидкости, обогащенной примесями в направлении охлаждающей поверхности, вызванным развитием усадочных процессов [9, 158, 163, 172].

Третья – перемещением вверх или вниз обогащенного расплава или отдельных кристаллов, зародившихся перед фронтом кристаллизации [163].

1.2. ОСОБЕННОСТИ ПЕРВИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СВАРНОГО ШВА

Наряду с рассмотренными выше общими закономерностями первичная кристаллизация сварочной ванны имеет ряд специфических особенностей.

Установившийся процесс воздействия движущегося высокотемпературного источника нагрева (сварочной дуги) на проплавляемый металл приводит к образованию сварочной ванны (рис. 1.3). В ней одновременно совмещены процессы плавления, металлургической обработки, легирования, переноса вещества и кристаллизации [72, 151]. Объемы металла относительно малы и значительно перегреты по сравнению с температурой начала кристаллизации [39, 113, 115, 126].

Температурное поле сварочной ванны и примыкающего к ней основного металла неоднородно [39, 115, 133] и характеризуется высокими температурными градиентами [44]. Сварочную ванну условно разделяют на два участка – плавления и кристаллизации [42, 44, 164]. Первый, соответствующий преобладанию подвода тепла, схематично представлен участком $\beta_0, \beta_1, \beta_2$ на изотерме $T = T_L$ (рис. 1.3). Второй, где преобладает теплоотвод, соответствует участку $\alpha, \alpha_1, \alpha_2$ на той же изотерме.

В точках $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \alpha, \alpha_1, \alpha_2$, лежащих на указанных профилях границы раздела фаз, скорости подвода и отвода тепла одинаковы.

Равенство тепловых потоков в зоне указанных точек приводит к остановке границы раздела фаз. Время остановки, вычисленное автором [97] по схеме точечного источника нагрева применительно к условиям ручной дуговой сварки, составляет 0,1–0,4 с. Взаимодействие между фазами различного состава в течение указанного промежутка времени приводит к диффузионному выравниванию концентрации элементов в зоне контакта [67, 80, 97].

Развитие первичных кристаллов металла шва, состоящих из блоков одинаково ориентированных ячеек или дендритов [49, 167], начинается от оплавленных источником нагрева зерен основного металла [5, 11, 96, 151], т.е. носит эпитаксиальный характер [198]. Зависимость размеров первичных крис-

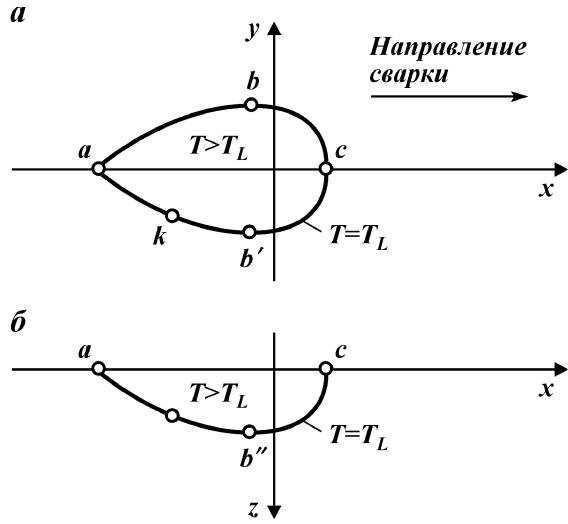


Рис. 1.3. Профиль сварочной ванны:
‡ – в горизонтальной плоскости, · – в вертикальной плоскости

таллов металла шва от размеров оплавленных зерен особенно четко проявляется в случае одинакового их химического состава [49, 151]. При этом между ними существует преемственность кристаллографического характера [162, 198], приводящая к первоначальному развитию кристаллитов в отличающихся направлениях [49]. Оплавленные зерна основного металла играют роль центров кристаллизации [11, 162].

Одновременный нагрев передней части сварочной ванны перемещающимся источником нагрева и охлаждение хвостовой ее части со стороны закристаллизованного металла приводит к реализации пропорциональной зависимости скорости кристаллизации от скорости сварки, которая выражается уравнением [164]

$$v_k = v_{cb} \cos \alpha, \quad (1.8)$$

где v_{cb} – скорость линейного перемещения источника нагрева; α – угол между направлением роста кристалла в каждый определенный момент кристаллизации и направлением перемещения источника тепла.

Согласно (1.8) следует, что максимальные значения скорости кристаллизации реализуются в центральных участках сварочной ванны (рис. 1.2, точка ‡), а минимальные – в периферийных (см. рис. 1.2, точки . . . , ' , ").

Перемещение источника нагрева, например, в направлении \vec{l} приводит к нарушению симметрии температурного поля, благодаря этому в головной части сварочной ванны и примыкающему к ней твердом металле реализуются максимальные температурные градиенты, а в хвостовой – минимальные [39, 115, 150]. Указанные изменения температурного поля показаны схематично на рис. 1.3.

При неизменном характере распределения примеси перед всеми точками фронта кристаллизации должно оставаться одинаковым и распределение равновесной температуры начала кристаллизации. В этих условиях наибольший уровень концентрационного переохлаждения достигается в расплаве перед точкой \ddagger [122, 124, 125, 162], а минимальный – перед \circ , [124, 125, 159]. Изображенная концентрация описывается аналитически неравенством [49, 157]

$$\frac{G}{v_{cb} \cos \alpha} < \frac{mC_0(1-k_0)}{Dk_0}. \quad (1.9)$$

В соответствии с изменениями величины (ширины зоны) концентрационного переохлаждения перед различными точками фронта кристаллизации должны изменяться как морфология фронта кристаллизации (плоский или ступенчатый), так и форма кристаллитов (ячеистая, дендритная) [198].

Поскольку первичные кристаллиты развиваются в направлении, обратном максимальному теплоотводу, т.е. перпендикулярно мгновенному положению фронта кристаллизации [29, 164], то изменение кривизны последнего должно привести к дальнейшему развитию кристалита в направлении, отличном от первоначального [126]. Траектории развития кристаллитов от зоны сплавления (точки \circ , \ddagger , \circ , \ddagger) к центру шва показаны стрелками на рис. 1.4. Развитие кристаллитов, показанное на рис. 1.4, \ddagger , \circ , характерно для относительно малых скоростей сварки (кристаллизации). Как показали авторы работы [126], при увеличении скорости сварки характер развития первичных кристаллов изменяется последовательно от показанного на рис. 1.4, \ddagger , \circ , к показанному на рис. 1.4, \circ , \ddagger .

Поскольку увеличение скорости сварки, при прочих равных условиях, приводит к дальнейшему росту градиента температур в головной части сварочной ванны и уменьшению – в хвостовой [150], то уровень концентрационного переохлаждения расплава должен возрастать перед фронтом кристаллизации, особенно перед точкой \ddagger , и уменьшаться перед \circ , \circ , \ddagger (см. рис. 1.4). Необходимо отметить, что аналогичным образом из-

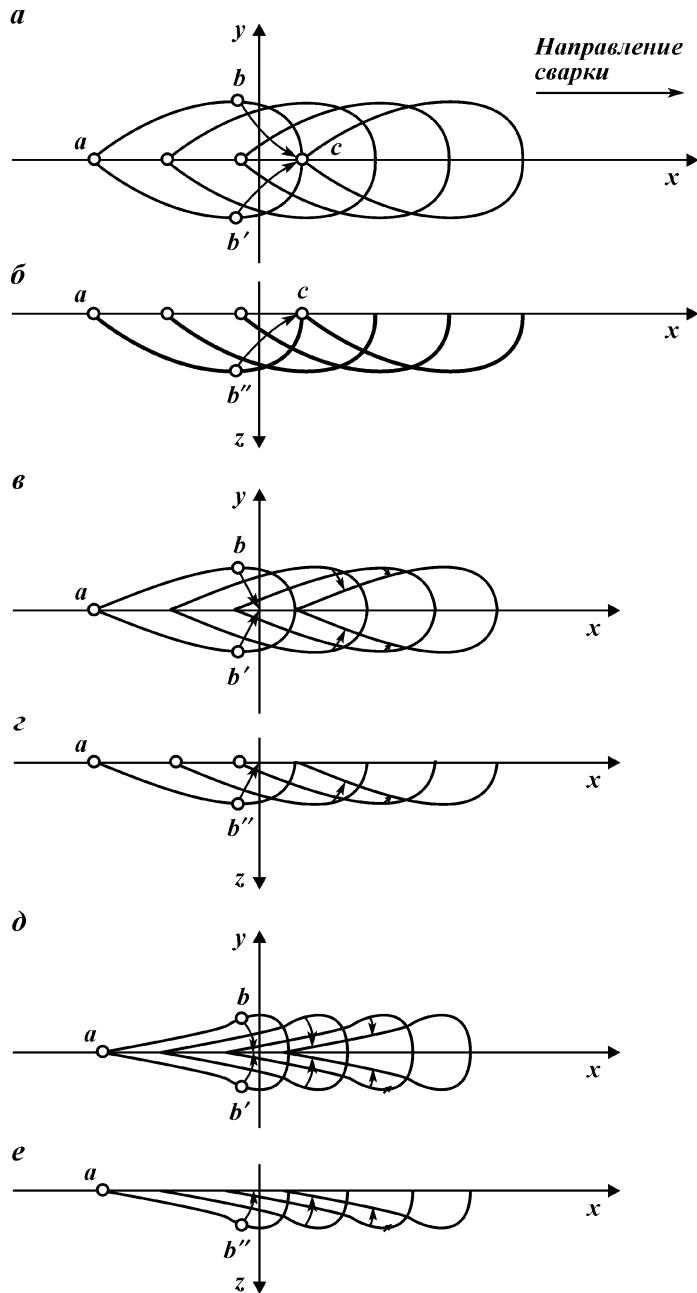


Рис. 1.4. Влияние скорости сварки на характер роста первичных кристаллитов:
‡, ‰ – в горизонтальной плоскости; ·, „, Å – в вертикальной плоскости

меняется концентрационное переохлаждение перед каждым из множества кристаллитов по мере их развития от зоны сплавления к центру шва. Указанным изменениям концентрационного переохлаждения способствует то обстоятельство, что наиболее интенсивная концентрация реализуется в расплаве у боковых кромок, а минимальная – в хвостовой части сварочной ванны, причем она быстро затухает с увеличением скорости сварки [177].

Повышение уровня концентрационного переохлаждения стимулирует прорастание в глубь расплава, что, в свою очередь, способствует развитию дендритной ликвации элементов, снижающих температуру плавления сплава [49, 128, 144, 198].

Возвращаясь к уравнению (1.8), отметим, что оно характеризует лишь среднюю линейную скорость роста первичных кристаллов в зависимости от их положения на фронте кристаллизации. В реальных условиях скорость кристаллизации изменяется не так монотонно, как это следует из указанного уравнения. Например, кратковременные нарушения монотонности могут быть вызваны изменениями эффективной тепловой мощности дуги [177], связанными с характером переноса электродного металла через дуговой промежуток или наложением на дугу импульсов тока [116], периодичным поступлением перегретого металла в хвостовую часть сварной ванны [1, 17], выделением скрытой теплоты кристаллизации [67, 96, 115, 126].

При больших скоростях охлаждения сварочной ванны, когда в расплаве перед границей раздела фаз существует значительный по величине температурный градиент, интенсивное выделение теплоты кристаллизации приводит к нарушениям теплового баланса и остановкам фронта кристаллизации [67]. Это явление вызывает слоистую концентрационную неоднородность сварных швов, особенно сильно проявляющуюся при кристаллизации сварочных ванн малых размеров [17, 68, 80]. В случае ванн больших размеров такая неоднородность проявляется в меньшей степени и возникает лишь у зоны сплавления [17, 67]. Авторы работ [67, 80, 97] отмечают сходство в образовании слоистой неоднородности сварных швов и развитии неоднородности в зоне сплавления.

Помимо уже рассмотренных видов химической неоднородности реализуется и зональная неоднородность, проявляю-

щаяся в повышении концентрации элементов в центральной верхней части сварных швов [81, 151, 157]. Зональная ликвация в металле шва значительно меньше выражена, чем дендритная и слоистая [151], иногда ее вовсе нельзя обнаружить [17].

1.3. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛА ШВА НА ЕГО ХИМИЧЕСКУЮ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЬ И ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ

Сварные швы на трубных (низкоуглеродистых и низколегированных) сталях являются многокомпонентными системами, состоящими из многих легирующих и примесных элементов. В процессе кристаллизации таких систем перераспределение каждого элемента зависит от концентрации и природы других [69].

Взаимодействие между собой элементов, обогащающих расплав, в процессе снижения температуры вызывает дифференциацию расплава, проявляющуюся в образовании оксидов, карбидов, сульфидов, нитридов и более сложных соединений [103]. Эти соединения (преимущественно сульфиды) располагаются в закристаллизовавшемся металле по границам кристаллитов [81, 82].

Как известно, наиболее опасной примесью в стали является сера [48]. Она интенсивно ликвирует в расплав, находящийся на границах и стыках первичных кристаллитов, значительно расширяя температурный интервал кристаллизации стали [146]. По мере снижения температуры в объемах расплава, обогащенных серой, образуются легкоплавкие сульфиды, наличие которых является одной из основных предпосылок образования кристаллизационных трещин в сварных швах [103, 129]. В связи с изложенным важно рассмотреть, какое влияние на перераспределение (ликвацию) серы и образование сульфидов оказывают другие элементы, а также в какой мере они способны компенсировать ее влияние.

Повышение в металле шва концентрации углерода приводит к усилению дендритной ликвации серы [83, 107, 195]. Это обусловлено развитием перитектического превращения, благодаря которому сокращается растворимость серы в образующейся твердой фазе [161, 195], а также расширением области твердожидкого состояния кристаллизующегося металла [145].

Углерод способствует ликвации не только серы, но и фосфора, марганца, кремния [105, 106, 195]. Кроме того, сам углерод склонен к ликвации [104, 195]. Авторы работы [103] отмечают, что повышение содержания углерода в швах на низкоуглеродистых и низколегированных сталях способствует укрупнению и увеличению количества сульфидных включений; уменьшению содержания сульфида марганца в составе неметаллических включений; образованию сульфидных пленок и цепочек по границам первичных кристаллитов.

Кремний усиливает дендритную ликвацию серы и фосфора в структуре α -железа [4], чему способствует то обстоятельство, что он смешает влево перитектическую точку на равновесной диаграмме состояния Fe – C [160]. Раскисление сварочной ванны кремнием приводит к снижению концентрации кислорода и связыванию его в силикатные соединения, препятствует поглощению серы из расплава оксидными включениями. Благодаря этому расплав обогащается серой, которая на завершающем этапе кристаллизации металла выделяется в форме сульфидных цепочек и пленок, окаймляющих первичные кристаллиты [103], кроме того, способствует значительному снижению содержания сульфида марганца во включениях [103].

Как отмечают авторы работы [201], раскисление углеродом, кремнием и алюминием способствует накоплению серы в расплаве на стадии первичной кристаллизации. Эти данные коррелируют с результатами работы [171], в которой отмечен рост активности серы при увеличении в стали содержания указанных элементов-раскислителей.

Увеличение концентрации марганца снижает дендритную ликвацию серы, причем тем значительнее, чем выше в шве концентрация углерода [83, 108]. Марганец, обладая более высоким сродством к сере, чем железо [17, 193], способствует снижению активности [171] и более полному связыванию серы в сульфиды марганца [103, 160]. Образующийся в этом случае сернистый марганец или твердый раствор сернистого железа в сернистом марганце более тугоплавок, чем сульфид железа или эвтектика Fe – FeO – FeS [36]. Повышение в металле шва содержания марганца вызывает дробление сульфидных пленок на отдельные обособленные частицы [101, 102]. При содержании марганца в металле шва более 1,5 % он образует химическую неоднородность в пограничных участках кристаллитов [106].

Разобщение отдельных зерен пленками сульфидов является основной причиной повышения склонности стали к образова-

нию горячих трещин. Авторы работ [101, 134] отмечают, что сталь обладает более благоприятными свойствами в том случае, когда глобулы оксисульфидов беспорядочно размещены во всем объеме металла. Сульфидные прослойки в сварных швах на трубных стальных образуют сетку по границам первичных кристаллов. Они особенно четко наблюдаются в местах совпадения границ первичных и вторичных кристаллитов [94].

Механизм образования сульфидных включений в зависимости от содержания в металле шва серы и кислорода проанализирован в работе [134]. В табл. 1.3 (по данным работы [106]) показано влияние соотношения в шве концентраций кислорода и серы на форму образующихся сульфидных включений.

Увеличение скорости кристаллизации стали значительно повышает количество серы, содержащейся в твердом растворе, и снижает – связанное в сульфиды. При этом последовательно уменьшаются размеры сульфидов. Указанная взаимосвязь скорости кристаллизации с количеством серы, связанным в сульфиды, и размерами сульфидов свидетельствует о том, что они образуются только в процессе кристаллизации стали [38]. Повышение скорости охлаждения металла шва в температурном интервале кристаллизации приводит к измельчению столбчатых кристаллитов и утонению ликвационных прослоек между ними [69, 79].

Предварительный подогрев основного металла способствует развитию внутрекристаллитной неоднородности металла шва по сере и фосфору, тогда как интенсификация охлаждения сварочной ванны приводит к противоположному результату [81]. Благодаря понижению скорости охлаждения участков металла, удаленных от линии сплавления, в них наблюдается резко выраженная дендритная ликвация серы [17, 81]. В этих же зонах шва (центральная и верхняя) наблюдаются наиболее крупные сульфидные включения [104].

Таблица 1.3
Влияние серы и кислорода на морфологию сульфидов

Соотношение концентраций кислорода и серы в металле шва	Форма сульфидов, образующихся в металле шва
0,7	Пленочные
0,7 – 1,5	Шарообразные – при малой скорости сварки При большой скорости сварки, на периферии шва – шаровидные, а в центре шва – пленочные
1,5	Шаровидные

Для исследования химической неоднородности сварных швов применяются следующие методы: отпечатков по Бауману [172], металлографии [132], авторадиографии [108], контактной микрорентгенографии [85] и микрорентгеноспектральный [40, 69, 94]. Метод отпечатков по Бауману позволяет качественно оценить только макрораспределение серы. Металлографические – микрораспределение серы, фосфора и углерода. Количественно оценить уровень дендритной ликвации элементов можно с помощью авторадиографического метода, однако наибольшая локальность и точность количественного анализа концентрационной микroneоднородности обеспечивается применением микрорентгеноспектрального анализа, локального оптического эмиссионного анализа и электронно-микроскопической авторадиографии [7, 73].

Дендритная ликвация серы, фосфора и марганца в сварных швах на низкоуглеродистой стали исследовалась методами металлографии [4, 47] и авторадиографии [83, 104, 105]. Количественная информация о влиянии указанных элементов на дендритную ликвацию серы, фосфора и марганца была получена авторадиографическим методом применительно к швам, выполненным автоматической сваркой под флюсом [83, 104, 105]. Применительно к условиям кристаллизации сварных швов монтажных стыков трубопроводов, выполненных покрытыми электродами, такого рода исследования не проводились.

1.4. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ МЕТАЛЛА СВАРНЫХ ШВОВ

Согласно представлениям, развитым в работах [11, 49, 74, 75, 79, 91, 103, 117, 123, 125, 129, 145, 151], механизм образования кристаллизационных трещин в сварных швах на низкоуглеродистой и низколегированной сталью можно трактовать следующим образом.

В процессе первичной кристаллизации сварочной ванны, благодаря разделительной диффузии на границе раздела фаз и выравнивающей диффузии в жидком металле, объемы расплава, заключенные между кристаллитами (дендритами, ячейками), обогащаются примесными и легирующими элементами. Этому процессу способствуют фазовые превращения, например, перитектическое, а также изменения конфигурации гра-

ницы раздела фаз, проявляющиеся в увеличении протяженности выступов на фронте кристаллизации.

По мере снижения температуры и достижения определенного пересыщения в расплаве между кристаллитами образуются сульфиды, окиссульфиды или другие содержащие серу соединения, не растворимые в затвердевающем металле. Температура затвердевания расплава, обогащенного указанными соединениями, значительно ниже температуры равновесного солидуса металла исходного состава. В связи с этим температура реального (неравновесного) солидуса системы и ее температурный интервал кристаллизации зависят от состава межкристаллитных границ.

После образования каркаса первичных кристаллитов, между которыми еще остается некоторое количество жидкой фазы, развиваются усадочные процессы, приводящие к возникновению в металле шва растягивающих напряжений. С этого момента кристаллизация оставшейся жидкости сопровождается воздействием на каркас кристаллитов возрастающих во времени напряжений, которые деформируют систему. Скорость роста этих напряжений зависит от жесткости закрепления элементов конструкции, формы сварочной ванны, скорости сварки и других факторов.

Деформационная способность системы в интервале температур между образованием каркаса кристаллитов и реальным солидусом (в ТИХ) минимальна. Ее величина определяется формой и взаимной ориентацией кристаллитов, а также количеством и формой распределения между ними легкоплавкой составляющей. Она достигает наименьшего значения в случае крупных столбчатых кристаллитов, границы которых обогащены сульфидами цепочечной или пленочной формы. Если в указанном интервале температур деформация системы превысит ее деформационную способность, то произойдет межкристаллитное разрушение, развивающееся в микроскопический дефект, классифицируемый как кристаллизационная трещина. В металле шва такие дефекты возникают, как правило, по границам кристаллитов и ячеек, а также границам между элементами дендритов [49, 124, 198, 206]. Важную роль в образовании кристаллизационных трещин играет то обстоятельство, что сера и сульфиды, являясь поверхностно-активными веществами, благоприятствуют ослаблению межкристаллитных связей [83].

В соответствии с описанным механизмом, рассмотрим влияние химического состава металла шва на трещиностойкость в процессе кристаллизации.

Увеличение в шве концентрации серы снижает его стой-

кость против кристаллизационных трещин [48, 50, 151, 160, 202]. Образованию указанных дефектов способствует повышение микросегрегации серы [194]. Возрастание ее концентрации в швах на низкоуглеродистых сталях способствует накоплению и выделению сульфидной фазы по границам между первичными кристаллитами [151]. Чем больше в шве содержание серы, тем больше он должен содержать марганца для компенсации отрицательного влияния серы [160].

Фосфор при обычных его концентрациях в швах на низкоуглеродистой и низколегированной сталях (в пределах от 0,025 до 0,04 %) не оказывает влияния на стойкость металла шва против образования кристаллизационных трещин [103, 151]. Интересен тот факт, что в этом случае отсутствует внутrikристаллитная неоднородность металла шва по фосфору [81].

Кислород способствует повышению стойкости металла шва против образования кристаллизационных трещин [196], что связано с адсорбцией серы оксидами на ранних стадиях кристаллизации, предотвращающей образование сульфидов в форме пленок и цепочек [129, 131, 151]. Необходимо отметить, что различные окислы по-разному способны связывать серу. В случае окислов железа и марганца этот процесс развивается более эффективно, чем в случае глинозема и алюмосиликатов [103].

Увеличение концентрации углерода в сварных швах способствует образованию кристаллизационных трещин [202]. Как показали авторы работы [160], в случае жестко закрепленных угловых швов на низкоуглеродистой стали критическое содержание углерода, вызывающее образование горячих трещин, составляет 0,16–0,17 %. В зависимости от величины коэффициента формы шва оно может повышаться до 0,25 % [93], а за счет предварительного подогрева свариваемого металла – до 0,46–0,5 % [62, 151]. Указанное повышение критической концентрации углерода объясняется благоприятной ориентацией легкоплавких прослоек по отношению к главным растягивающим напряжениям [101] и снижением скорости охлаждения (деформирования) металла в температурном интервале хрупкости [62, 151].

Необходимо отметить, что исследованиями химической микронеоднородности не обнаружено корреляции между характером изменения дендритной ликвации серы и резким уменьшением стойкости сварных швов против образования кристаллизационных трещин в диапазоне критических концентраций углерода (более 0,16–0,17 %). По нашему мнению, это обусловлено недостаточной разрешающей способностью и точностью

авторадиографического метода анализа дендритной ликвации серы.

Марганец увеличивает стойкость металла шва против образования кристаллизационных трещин [48, 63, 151, 160, 202]. В наплавленном металле, содержащем 0,28–0,33 % углерода, положительное влияние марганца проявляется при увеличении его концентрации до 2,23 % [63], что объяснено дезориентацией и измельчением первичной структуры, образованием тугоплавких, равномерно распределенных по границам кристаллитов сульфидных и окисульфидных включений.

Кремний уменьшает стойкость швов против образования кристаллизационных трещин [48, 103, 151, 160]. Если его содержание более 0,35 %, в швах на низкоуглеродистой стали образуются кристаллизационные трещины [48]. Указанное влияние углерода, серы и кремния на стойкость металла шва против образования кристаллизационных трещин авторы работы [146] связывают с расширением температурного интервала кристаллизации и увеличением концентрации деформаций по границам между ячейками. Аналогичным образом объясняется увеличение трещиностойкости сварных швов, легированных марганцем и молибденом.

Титан повышает стойкость наплавленного металла против образования кристаллизационных трещин [64, 65], причем тем эффективнее, чем меньше в шве углерода [64]. Например, при содержании углерода 0,44–0,48 % образование кристаллизационных трещин полностью устраняется, если наплавленный металл легирован титаном до 0,5–1,1 % [65]. Положительное влияние этого элемента связывают с измельчением и дезориентацией первичной структуры, разрушением сульфидных пленок и образованием разобщенных тугоплавких сложных титанистых сульфидных фаз (сульфидов титана, карбосульфидов и др.), сравнительно равномерно распределенных по границам первичных кристаллов [65]. Авторы работы [76] отмечают, что легирование швов на низкоуглеродистой стали малыми добавками титана способствует уменьшению сегрегации серы и других примесей. При сварке низкоуглеродистой стали в среде CO₂ повышение в шве содержания титана (до 0,13 %) способствует образованию по границам первичных кристаллитов пленочных и цепочечных железомарганцевых сульфидов с титаном, приводящих к снижению стойкости металла шва против кристаллизационных трещин [155]. Вместе с тем отмечено, что дальнейшее легирование титаном приводит к повышению стойкости металла шва против кристаллизационных трещин.

Алюминий при его содержании до 0,016 % повышает стойкость металла шва против образования кристаллизационных трещин [58]. Положительное влияние алюминия объясняют благоприятным сочетанием размеров, формы, равномерности распределения образующихся неметаллических включений и измельчением первичной структуры металла шва. Дальнейшее легирование алюминием снижает стойкость металла шва против кристаллизационных трещин [154].

На основании сопоставления данных, приведенных в разделах 1.4 и 1.3, о влиянии углерода, кремния и марганца на дендритную ликвацию серы и стойкость металла шва против кристаллизационных трещин, можно констатировать наличие между ними обратной зависимости. Это обстоятельство свидетельствует о неразрывной связи трещиностойкости металла шва и ликвацией серы.

ВЫВОДЫ

1. Трещины в наплавленном металле сварных соединений на сталях трубного производства развиваются по границам кристаллов, ячеек и между элементами дендритов, т. е. в зонах накопления примесей, снижающих температуру реального солидуса металла.

2. Ликвационные процессы, предопределяющие химическую микронеоднородность и оказывающие значительное влияние на формирование структуры и на стойкость сварных швов против образования трещин, определяются:

величиной температурных градиентов в контактирующих фазах;

интенсивностью конвекции в объеме сварочной ванны;

природой и концентрацией примеси, а также полнотой протекания ее развивающей диффузии в контактирующих фазах;

протяженностью выступов на фронте кристаллизации.

Перечисленные факторы, в свою очередь, зависят от условий сварки, химического состава основного (проплавляемого) и присадочного металла.

3. Химическая микронеоднородность слитков и сварных швов, выполненных покрытыми электродами и автоматической сваркой под флюсом, исследована методами авторадиографии, металлографии и микрорентгеноспектрального анализа. Установлено, что микронеоднородность сварных швов на низкоуглеродистых и низколегированных сталях связана с ликвацией серы, кремния и марганца. С точки зрения образования крис-

таллизационных трещин наиболее опасна ликвация серы. Повышение концентрации углерода в сварочной ванне способствует ее дендритной ликвации, а повышение концентрации марганца, наоборот, препятствует этому процессу.

4. Систематические количественные данные о ликвационных процессах в сварочной ванне на низкоуглеродистых и низколегированных сталях в условиях, характерных для сварки покрытыми электродами, отсутствуют, что затрудняет поиск оптимального состава металла шва, при котором обеспечиваются наибольшая его химическая однородность и высокая трещиностойкость, и требует проведения дополнительных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авакян С.В., Лашко Н.Ф. О прерывистой кристаллизации при сварке// Автогенное дело. – 1952. – № 7. – С. 25–28.
2. Адамс С.М. Анализ тепловой стороны затвердевания расплавов// Жидкие металлы и их затвердевание. – М.: Металлургиздат, 1962. – С. 215–247.
3. Александров А.Г., Волчок И.П., Лугов М.В. и др. Влияния кальция, иттрия и церия на структуру и свойства наплавленного металла// Автоматическая сварка. – 1977. – № 1. – С. 12–14.
4. Аснис А.Е., Касаткин Б.С. Стали повышенной и высокой прочности для сварных конструкций// Тезисы докладов Всесоюзной конференции по дуговой сварке. – Киев.: ИЭС им. Е.О. Патона, 1976. – С. – 4–5.
5. Багрянский К.В., Добротина З.А., Хренов К.К. Теория сварочных процессов. – Киев: Высшая школа, 1976. – 423 с.
6. Беседный В.А., Шеленков Г.М., Будин В.П. Выбор электродов для сварки стали 09Г2С// Сварочное производство. – 1971. – № 8. – С. 33–34.
7. Бокштейн С.З., Гинзбург С.С., Кишкин С.Т., Мороз Л.М. Электронно-микроскопическая авторадиография в металловедении. – М.: Металлургия, 1978. – 264 с.
8. Болдырев А.М. Механизм образования слоистой неоднородности в сварных швах// Сварочное производство. – 1979. – № 4. – С. 38–40.
9. Болховитинов Н.Ф. Металловедение и термическая обработка. – М.: Машигиз, 1961. – 463 с.
10. Борисова Н.С., Амосова Л.М. К вопросу об аномальном поведении водорода в сталях при низких температурах// Физ.-хим. механика материалов. – Львов. – 1979. – Т. 12. – № 5. – С. 10–13.
11. Бочвар А.А., Рыкалин Н.Н., Прокоров Н.Н., Новиков И.И., Мовчан Б.А. К вопросу о “горячих” (кристаллизационных) трещинах// Сварочное производство. – 1960. – № 10. – С. 3–4.
12. Бочвар А.А. Металловедение. – М.: Металлургиздат, 1945. – 482 с.
13. Бутко Н.И., Навроцкий И.В., Сокольский Ю.З. Хладостойкость малоуглеродистой стали с РЗМ// Металловедение и ТО металлов. – 1973. – № 11. – С. 6–9.
14. Бурылев Б.П., Кретов А.И., Мойсов Л.П. Термодинамическая активность компонентов сварочных флюсов// Автоматическая сварка. – 1978. – № 2. – С. 67–69.
15. Бурылев Б.П. Термодинамические свойства окисных систем, содержащих двуокись титана и кремния// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1967. – № 12. – С. 2271–2273.
16. Браун М.П. Влияние легирующих элементов на свойства стали. – Киев: Гостехлит, 1962. – 192 с.
17. Брук Н.Ф. Исследование кристаллического строения металла сварочного шва при помощи радиоактивных изотопов// Сварочное производство. – 1955. – № 11. – С. 8–13.
18. Вайнгард У. Введение в физику кристаллизации металлов. – М.: Мир, 1967. – 182 с.
19. Вердерменн Г., Дитрих З. Сварка колецевых стыков магистральных трубопроводов из высокопрочных сталей при низких температурах окружающей среды// Сварка. – 1978. – № 3.
20. Вигли Д.А. Механические свойства материалов при низких температурах. – М.: Машиностроение, 1974. – 258 с.

21. Влияние предварительного отпуска на свойства термообрабатываемых сварных соединений микролегированных сталей // Ю.Л. Богачек, С.Л. Мандельберг, А.И. Селетков и др. // Автоматическая сварка. – 1982. – № 9. – С. 49–51.
22. Влияние временных сварочных напряжений на характер превращения аустенита и сопротивляемость зоны термического влияния стали ЗОГСНА образованию холодных трещин // Ю.М. Лебедев, Н.М. Данилюк, Ю.А. Стеренбоген и др. // Автоматическая сварка. – 1981. – № 7. – С. 8–12.
23. Влияние химического состава металла сварных швов на дендритную ликвацию серы, кремния и марганца // И.К. Походня, А.В. Булат, С.С. Пономарев и др. // Всесоюзн. конф. по сварочным материалам: Тез. докл. – Киев, 1979. – С. 22–23.
24. Виноградова Р.С., Короткова А.Т., Зейгельшефер Б.Д., Титинер З.Л. Сравнительная гигиеническая оценка некоторых марок электродов // Сварочное производство. – 1973. – № 10. – С. 48–49.
25. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. – М.: Физматиз, 1962. – Т. 1. – 755 с. Т. 2. – 962 с.
26. Воронцов Г.А., Давидович Д.И., Плеханов Г.А. Исследование хладостойкости сварных соединений металлоконструкций грузоподъемных машин // Исследование металлоконструкций кранов. – М., 1980. – С. 22–36.
27. Георгиев М.Н. Вязкость малоуглеродистых сталей. – М.: Металлургия, 1973. – 224 с.
28. Гиршович Н.Г., Нехенди Ю.А. Влияние модифицирования на кристаллизацию сплавов // Литейное производство. – 1962. – № 5. – С. 19–25.
29. Голиков И.Н., Масленков С.Б. Дендритная ликвация в сталях и сплавах. – М.: Металлургия, 1997. – 223 с.
30. Гольдштейн Я.Е. Пути повышения прочности конструкционной стали // Металловедение и ТО металлов. – 1966. – № 11. – С. 66–70.
31. Гольдштейн Я.Е., Старикова А.Л. Влияние бора, молибдена и титана на отпускную хрупкость конструкционной стали // Металловедение и ТО металлов. – 1963. – № 5. – С. 5–12.
32. Гольдштейн Я.Е., Разумов Ю.Г., Лазарева М.П. Титан в конструкционной стали // Металловедение и ТО металлов. – 1969. – № 4. – С. 60–63.
33. Грабин В.Ф., Денисенко А.В. Металловедение сварки низко- и среднелегированных сталей. – Киев: Наукова думка, 1978. – 272 с.
34. Гридинев В.Ф., Мешков Ю.Я. О структурном критерии предельной прочности стали. – Киев: Изд. института металлофизики АН УССР, 1969. – 25 с.
35. Гудремон Э. Специальные стали. Т. 1. – М.: Металлургия, 1966. – 736 с.
36. Гуляев А.П. Металловедение. – М.: Металлургия, 1997. – 647 с.
37. Гуляев Б.Б. Теория литейных процессов. – Л.: Машиностроение, 1976. – 214 с.
38. Гуляев Б.Б. Литейные процессы. – М. – Л.: Машгиз, 1962. – 416 с.
39. Демьянцевич В.П., Матюхин В.И. Распределение температуры в жидкой ванне при сварке погруженной дугой неплавящимся электродом // Автоматическая сварка. – 1972. – № 11. – С. 5–7.
40. Дзыкович И.Я. Микрорентгеноспектральный анализ в сварке. – Киев: Реклама, 1968. – 12 с.
41. Екобори Т.М. Физика и механика разрушения и прочности твердых тел. – М.: Металлургия, 1971. – 264 с.
42. Ерохин А.А. Основы сварки плавлением. – М.: Машиностроение, 1973. – 448 с.
43. Ефименко Н.Г. Применение редкоземельных металлов в покрытиях сварочных электродов // Сварочное производство. – 1980. – № 7. – С. 28–29.
44. Ефимов В.А. Теплофизические процессы и методы управления формированием отливок и слитков // Тепловые процессы в отливках и формах. – М.: Наука, 1972. – С. 15–22.
45. Итиро К., Кадзумаса Н., Кайнори И. Сварка стали с 3,5 % Ni под флюсом, используемая при низких температурах // Технология сварки. – 1977. – № 11. – С. 77–82.

46. Калинников Е.С. Хладостойкая низколегированная сталь. – М.: Металлургия, 1976. – 200 с.
47. Касаткин Б.С., Россошинский А.А. О влиянии легирующих элементов на развитие химической неоднородности сварных швов // Автоматическая сварка. – 1956. – № 6. – С. 104–108.
48. Касаткин Б.С. О стали для сварных мостов. – Труды по автоматической сварке под флюсом. – Киев: Изд. АН УССР, – 1948. – № 3. – С. 26–60.
49. Каховский Н.И. Сварка высоколегированных сталей. – Киев: Техника, 1975. – 375 с.
50. Кирьяков В.М., Дегтярь А.А., Подгаецкий В.В. Влияние содержания серы и фосфора в проволоке Св-08Г2С на свойства швов // Автоматическая сварка. – 1970. – № 12. – С. 19–21.
51. Комсток Д.Ф. Титан в чугуне и стали. – М.: Мир, 1956. – 226 с.
52. Корольков А.М. Литейные свойства металлов и сплавов. – М.: Наука, 1967. – 199 с.
53. Кох Б.А. Основы термодинамики металлургических процессов сварки. – Л.: Судостроение, 1975. – 212 с.
54. Кретов Л.П., Мойсов А.П., Бурылев Б.П. Термодинамические свойства некоторых компонентов сварочных шлаков // Автоматическая сварка. – 1985. – № 8. – С. 73–75.
55. Крещановский И.С., Сидоренко М.Д. Модифицированные стали. – М.: Металлургия, 1970. – 296 с.
56. Куклев В.Г. Определение активности кислорода в металле по равновесному распределению серы в системе "шлак – металл" // Физ.-хим. свойства металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1982. – 47 с.
57. Курдюмов Н.С., Утюзовский А.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и в стали. – М.: Наука, 1976. – 238 с.
58. Кушнерев Д.М., Свецинский В.Г., Петров Ю.Н. Некоторые особенности структуры хладостойких швов, сваренных под высокоосновными кремнистыми флюсами // Автоматическая сварка. – 1972. – № 12. – С. 18–22.
59. Ландау Л.Д., Ахиезер А.И., Либшиц Е.М. Курс общей физики. – М.: Наука, 1965. – 384 с.
60. Лангер Н.А., Фрумин И.И. Влияние молибдена на структуру и свойства швов при сварке под флюсом // Автоматическая сварка. – 1952. – № 1. – С. 30–34.
61. Легирование машиностроительной стали / Б.Б. Винокур, Б.И. Бейнисович, А.Л. Геллер и др. – М.: Металлургия, 1977. – 200 с.
62. Лейначук Е.И., Подгаецкий В.В. К образованию горячих трещин в наплавленном металле // Автоматическая сварка. – 1965. – № 1. – С. 17–24.
63. Лейначук Е.И., Подгаецкий В.В., Парфесса Г.И. Влияние марганца на стойкость металла шва против образования кристаллизационных трещин // Автоматическая сварка. – 1977. – № 12. – С. 4–6.
64. Лейначук Е.И. О влиянии титана на уменьшение склонности наплавленного металла к горячим трещинам // Автоматическая сварка. – 1957. – № 4. – С. 52–58.
65. Лейначук Е.И., Подгаецкий В.В., Парфесса Г.И. Влияние титана на стойкость наплавленного металла против образования кристаллизационных трещин // Автоматическая сварка. – 1974. – № 7. – С. 21–24.
66. Лунев В.В., Шульте Ю.А. Применение комплексных лигатур с РМЗ и ЦЗМ для улучшения свойств литьевых и деформированных сталей. – М.: Металлургия, 1982. – С. 32–50.
67. Макара А.М., Россошинский А.А. О химической неоднородности у зоны сплавления и по слоям кристаллизации и ее связи с диффузией между твердой и жидкой фазами при кристаллизации шва // Автоматическая сварка. – 1956. – № 6. – С. 65–76.
68. Макара А.М., Медоэр Б.И. О характере первичной кристаллизации шва при дуговой сварке // Автогенное дело. – 1948. – № 12. – С. 25–27.
69. Макара А.М., Дзыкович И.Я., Мосендер Н.А., Гордань Г.М. Исследование микроскопической химической неоднородности в сварных швах // Автоматическая сварка. – 1965. – № 11. – С. 5–11.

70. Макаренко В.Д., Грачев С.И., Прохоров Н.Н. и др. Сварка и коррозия нефтегазопроводов Западной Сибири//Под ред. В.Д. Макаренко. – Киев: Наукова думка, 1996. – 596 с.
71. Мандельберг С.Л., Рыбаков А.А., Денисенко А.В. Влияние титана на свойства сварных соединений кремнемарганцевой стали//Автоматическая сварка. – 1972. – № 7. – С. 9–12.
72. Марченко А.Е. Металлургические процессы дуговой сварки. Киев: Наукова думка, 1976. – 27 с.
73. Масленков С.Б. Применение микрорентгеноспектрального анализа. – М.: Металлургия, 1963. – 110 с.
74. Махненко В.И., Велико Ivanenko H.A., Rыбаков A.A. Деформация в высокотемпературной зоне свариваемых тонких пластин//Автоматическая сварка. – 1974. – № 5. – С. 31–35.
75. Медовар Б.И. К вопросу о природе горячих трещин в сварных швах//Автоматическая сварка. – 1954. – № 4. – С. 12–28.
76. Медовар Б.И., Макара А.М., Аснис А.Е. Повышение качества автоматических швов большого сечения малыми добавками титана и алюминия. – Труды по автоматической сварке под флюсом. – Киев: Изд. АН УССР. – 1948. – № 3. – С. 60–70.
77. Металлургия стали//Под ред. Явойского В.И. и Ойкса Г.Н. – М.: Металлургия, 1973. – 816 с.
78. Меськин В.С. Основы легирования стали. – М.: Металлургия, 1977. – 196 с.
79. Мовчан Б.А. Границы кристаллов в литьих металлах и сплавах. – Киев: Техника, 1970. – 212 с.
80. Мовчан Б.А., Позняк Л.А. Исследование химической неоднородности зоны сплавления и слоистой неоднородности в сварных швах//Автоматическая сварка. – 1956. – № 6. – С. 94–96.
81. Мовчан Б.А., Позняк Л.А. Радиографическое исследование внутрикристаллитной неоднородности серы и фосфора в сварных швах//Автоматическая сварка. – 1956. – № 4. – С. 76–87.
82. Мовчан Б.А. Некоторые особенности внутрикристаллитной неоднородности и кристаллической структуры металла сварного шва хромникелевой аустенитной стали типа 1Х18Н9//Автоматическая сварка. – 1957. – № 4. – С. 75–82.
83. Мовчан Б.А. О причинах и механизме горячих трещин в сварных швах с однофазной аустенитной структурой//Автоматическая сварка. – 1959. – № 6. – С. 87–93.
84. Мовчан Б.А. Микроскопическая неоднородность сварных швов//Автоматическая сварка. – 1960. – № 9. – С. 24–32.
85. Мовчан Б.А. Метод контактной микрорентгенографии легированных сталей и сплавов//Заводская лаборатория. – 1956. – № 7. – С. 817–820.
86. Мосенд М.А., Макара А.М. Влияние состава флюса на содержание серы и кислорода в металле шва//Автоматическая сварка. – 1965. – № 1. – С. 38–42.
87. Мороз Л.С., Чечулин Б.Б. Водородная хрупкость металлов. – М.: Металлургия, 1967. – 255 с.
88. Мойсов Л.П., Бурылев Б.П., Машенко И.П. Активность фтористого кальция в сварочных шлаках//Исследование новых методов сварки и процессов монтажа резервуаров: Тр. ВНИИмортажспецстроя. – 1976. – Вып. 17. – С. 38–42.
89. Никитин Д.Г., Любавский К.В. Легирование титаном металла шва при дуговой сварке под эмульсионное//Сварочное производство. – 1964. – № 2. – С. 3–5.
90. Никифоров Г.Д. Металлургия сварки плавлением алюминиевых сплавов. – М.: Машиностроение, 1972. – 264 с.
91. Новиков И.И., Золотаревский В.С. Исследование закономерностей дендритной ликвации в связи с горячеломкостью цветных сплавов//Литейное производство. – 1962. – № 4. – С. 19–24.
92. Особенности дендритной ликвации элементов в сварных швах на угле-

- родистых сталях / И.К. Походня, В.А. Булат, А.О. Корсун и др. // Автоматическая сварка. – 1982. – № 5. – С. 1–3.
93. Островская С.А. Некоторые вопросы образования кристаллизационных трещин при электрошлаковой сварке // Автоматическая сварка. – 1957. – № 4. – С. 33–47.
94. Парфесса Г.И., Подгаецкий В.В., Горбань Г.Н. О сульфидных пролойках в сварных швах // Автоматическая сварка. – 1965. – № 11. – С. 12–15.
95. Петров Г.Л. Сварочные материалы. – М.: Машиностроение, 1972. – 280 с.
96. Петров Г.Л., Тумарев А.С. Теория сварочных процессов. – М.: Высшая школа, 1977. – 392 с.
97. Петров Г.Л. Процессы установления химического состава металла шва вблизи зоны сплавления // Автоматическая сварка. – 1957. – № 5. – С. 19–37.
98. Печеников В.И., Крошкин В.А., Рубенчик Ю.И. Новые электроды для сварки хладостойкой низколегированной стали // Сварочное производство. – 1979. – № 10. – С. 38–39.
99. Подгаецкий В.В. Поры, включения и трещины в сварных швах. – Киев: Техника, 1972. – 236 с.
100. Поволоцкий Д.И., Бакшин О.А. О водородной хрупкости стали // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1965. – № 6. – С. 54–59.
101. Поволоцкий Д.И. Раскисление стали. – М.: Металлургия, 1972. – 208 с.
102. Подгаецкий В.В. Неметаллические включения в сварных швах. – М.: Машгиз, 1962. – 85 с.
103. Подгаецкий В.В., Парфесса Г.И. Трещины сульфидного происхождения при сварке стали. – Киев: Наукова думка, 1977. – 152 с.
104. Подгаецкий В.В., Парфесса Г.И., Манжелей Г.П. Исследование состава и формы сульфидов в сварных швах // Автоматическая сварка. – 1963. – № 8. – С. 34–37.
105. Позняк Л.А. Особенности внутрикристаллической ликвации серы и фосфора в сварных швах // Автоматическая сварка. – 1985. – № 7. – С. 65–71.
106. Позняк Л.А. Исследование явления марганца на развитие ликвации серы в сварных швах углеродистых сталей // Автоматическая сварка. – 1958. – № 1. – С. 80–86.
107. Позняк Л.А. О влиянии углерода на дендритную неоднородность распределения серы в сварных швах // Автоматическая сварка. – 1957. – № 1. – С. 3–7.
108. Позняк Л.А. Методика радиографического исследования распределения серы и фосфора в сварных швах // Автоматическая сварка. – № 3. – 1955. – С. 50–54.
109. Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1986. – 463 с.
110. Попов В.Ф. Влияние микродобавок на свойства электродной проволоки и шва при сварке открытой дугой // Производство сварных и бесшовных труб. – М.: Металлургия. – 1969. – Вып. 10.
111. Попов К.В. Динамическое деформационное старение металлов и хрупкость водородного типа. – Новосибирск: Наука, 1969. – 95 с.
112. Потапов Н.Н. Совместное влияние кислорода, серы и фосфора на пластичность и ударную вязкость металла шва при сварке низколегированных котельных сталей // Сварочное производство. – 1973. – № 10. – С. 31–32.
113. Походня И.К. Газы в сварных швах. – М.: Машиностроение, 1974. – 256 с.
114. Походня И.К., Горпенюк В.Н., Миличенко С.С. и др. Металлургия дуговой сварки. – Киев: Наукова думка, 1970. – 224 с.
115. Походня И.К., Фрумин И.И. О температуре сварочной ванны // Автоматическая сварка. – 1955. – № 5. – С. 14–24.
116. Походня И.К., Демченко Л.И. Численное исследование газового пузырька при кристаллизации сварочной ванны // Автоматическая сварка. – 1977. – № 11. – С. 8–11.

117. *Походня И.К.* О влиянии химического состава железохромоуглеродистых сплавов на склонность к образованию кристаллизационных трещин//Автоматическая сварка. – 1956. – № 6. – С. 55–63.
118. *Походня И.К., Явдошин И.Р.* Кремневосстановительный процесс при сварке электродами с рутиловым покрытием//Автоматическая сварка. – 1971. – № 10. – С. 21–23.
119. *Походня И.К., Коляда Г.Е., Явдошин И.Р.* и др. Прогнозирование химического состава металла, наплавленного электродами с рутиловым и ильменитовым покрытиями//Автоматическая сварка. – 1976. – № 7. – С. 1–4.
120. *Походня И.К., Суттель А.М., Шлепаков В.Н.* Сварка порошковой проволокой. – Киев: Наукова думка, 1972. – 223 с.
121. *Приданцев М.В.* Влияние примесей и редкоземельных элементов на свойства сплавов. – М.: Металлургия, 1962. – 208 с.
122. *Прохоров Н.Н., Ширшов Ю.В.* Влияние режима сварки и химического состава основного металла на первичную структуру металла шва//Автоматическая сварка. – 1974. – № 3. – С. 7–9.
123. *Прохоров Н.Н.* Физические процессы в металлах при сварке. – М.: Металлургия, 1976. – Т. 2. – 598 с.
124. *Прохоров Н.Н.* Физические процессы в металлах при сварке. – М.: Металлургия, 1976. – Т. 1. – 695 с.
125. *Прохоров Н.Н.* Технологическая прочность сварных швов в процессе кристаллизации. – М.: Металлургия, 1979. – 248 с.
126. *Процессы плавления основного металла при сварке*/Под ред. Рыкалева Н.Н. – М.: Изд. АН СССР, 1966. – 166 с.
127. *Прядилов В.В.* Влияние титана на свойства углеродистой стали//Сталь. – 1953. – № 10. – С. 926–930.
128. *Пфанн В.Дж.* Перераспределение растворимых примесей при кристаллизации/Жидкие металлы и их затвердевание. – М.: Мир, 1962. – С. 250–271.
129. *Рабкин Д.М., Фрумин И.И.* Причины образования горячих трещин в сварных швах//Автоматическая сварка. – 1950. – № 2. – С. 3–43.
130. *Раммер Д.У.* Структурные несовершенства, возникающие в процессе кристаллизации/Жидкие металлы и их затвердевание. – М.: Металлургиздат, 1962. – С. 272–295.
131. *Римский С.Т., Свецинский В.Г.* Влияние состава окислительной аргоновой смеси на стойкость металла шва на стали ВСтЭсп против образования кристаллизационных трещин//Автоматическая сварка. – 1977. – № 10. – С. 48–51, 54.
132. *Россошинский А.А.* Металлография сварных швов. – М.: Машгиз, 1961. – 207 с.
133. *Рыкалин Н.Н.* Расчёты тепловых процессов при сварке. – М.: Машгиз, 1951. – 296 с.
134. *Самарин А.М.* Физико-химические основы раскисления стали. – М.: Изд. АН СССР, 1956. – 162 с.
135. *Самсонов Г.В., Дроздова С.В.* Сульфиды. – М.: Металлургия, 1972. – 302 с.
136. *Семенов С.Е., Богачек Ю.Л., Мандельберг С.Л.* Влияние легирования, основности флюса и термообработки на сопротивление металла швов на стали 17Г1С зарождению и распространению трещин//Автоматическая сварка. – 1975. – № 3. – С. 57–60.
137. *Слуцкая Т.М.* Влияние РЗМ на структуру и механические свойства металла шва/Вопросы теории и применения РЗМ. – М.: Наука, 1964.
138. *Современные способы сварки магистральных трубопроводов*/А.Г. Мазель, В.Д. Тарлинский, М.З. Шейкин и др. – М.: Недра, 1979.
139. *Соколовский А.П., Яковлева В.С.* Влияние сварки на механические свойства термически обработанной низколегированной стали//Автоматическая сварка. – 1966. – № 4. – С. 1–7.
140. *Состав присадочной алюминиевой проволоки для сварки материала с высокой низкотемпературной прочностью.* – Патент Японии, № 54 – 868, кл. 12B 105.1, 1979.

141. Способ получения сварных швов высокой вязкости. – Патент Японии, № 52 – 115618, кл.12В 103, 1979.
142. Способ сварки, повышающий сопротивление швов хрупкому разрушению, вызванному водородом. – Патент Франции, № 7723994, кл. В23к35/30, 1979.
143. Справочник по теории вероятности и математической статистике / Под ред. Королюка В.С. – Киев: Наукова думка, 1978. – 582 с.
144. Стеренбоген Ю.А. Перераспределение водорода перед фронтом кристаллизации металла шва // Автоматическая сварка. – 1973. – № 1. – С. 5–7.
145. Стеренбоген Ю.А., Демченко В.Ф., Абдулах В.М. Исследование процесса образования химической неоднородности при кристаллизации металла шва // Автоматическая сварка. – 1977. – № 2. – С. 5–8.
146. Стеренбоген Ю.А., Петров П.Ф. Влияние температурного интервала кристаллизации на склонность стали к образованию кристаллизационных трещин при сварке // Автоматическая сварка. – 1979. – № 7. – С. 10–13.
147. Срывалин И.Т., Бурылев Б.П., Корпачев В.Г. и др. К термодинамике расслаивающихся окисных и фторидных систем // Изв. вузов. Сер. Черная металлургия. – 1970. – № 10. – С. 5–8.
148. Суровин В.Я., Николаев А.Ф., Фролов В.В. Влияние накопленной пластической деформации, деформационного старения и температуры на хрупкое разрушение стали Ст3, 09Г2С в присутствии водорода // Сварочное производство. – 1976. – № 12. – С. 4–6.
149. Тарлинский В.Д., Капинос Д.Б. Экспериментальное изучение влияния водорода на работоспособность трубных сталей и зоны термического влияния сварных соединений // Устойчивость против коррозионного растрескивания сварных соединений трубопроводов и роль водорода при электродуговой сварке. – М.: ВНИИСТ, 1969. – С. 150–181.
150. Теоретические основы сварки / Под ред. Фролова В.В. – М.: Высшая школа, 1976. – 592 с.
151. Технология электрической сварки металла и сплавов плавлением / Под ред. Патона Б.Е. – М.: Машиностроение, 1974. – 767 с.
152. Трубин К.Г., Ойкс Г.Н. Металлургия стали. – М.: Металлургия, 1976. – 616 с.
153. Рыбин В.В. Исследование условий смены микромеханизмов вязкого разрушения // Физика металлов и металловедения. – 1975. – № 2.
154. Ульянов В.И., Парфесса Г.И., Шевчук Р.Н. Влияние алюминия в электродной проволоке на прочность металла шва при сварке в углекислом газе стали Ст3 // Автоматическая сварка. – 1974. – № 12. – С. 15–18.
155. Ульянов В.И., Парфесса Г.И., Высоцкий Г.А., Судовцева В.С. Влияние титана на технологические свойства проволоки типа 09Г2С // Автоматическая сварка. – 1973. – № 6. – С. 59–62.
156. Фаст Д. Взаимодействие металлов с газами. – М.: Металлургия, 1975. – 352 с.
157. Фартушный В.Г. Повышение стойкости austenитных швов против образования горячих трещин // Автоматическая сварка. – 1974. – № 5. – С. 39–43.
158. Физическое металловедение / Под ред. Р. Кана. – М.: Мир. – 1968. Т. 2. – 490 с.
159. Флеминге М. Процесс затвердевания – М.: Мир, 1977. – 423 с.
160. Фрумин И.И., Рабкин Д.М. К вопросу о флюсах для автоматической сварки малоуглеродистой стали / Труды по автоматической сварке под флюсом. – Киев: Изд. АН УССР. – 1948. – Т. 3. – С. 3–12.
161. Хамский Е.В. Кристаллизация из растворов. – Л.: Наука, 1967. – 150 с.
162. Хорн Ф. Атлас структур сварных соединений. – М.: Металлургия, 1977. – 208 с.
163. Чалмерс Б. Теория затвердевания. – М.: Металлургия, 1968. – 288 с.
164. Шаманин В.М. Вопросы кристаллизации металла шва при электродуговой сварке / Сварка. – Л.: Судпромгиз. – 1958. – № 1. – С. 16–25.
165. Шмелева И.А., Быстров В.В. Влияние погонной энергии на свойства сварных соединений кольцевых труб большого диаметра из стали X60 / Пр-

- грессивные методы сварки трубопровода: Тр. ВНИИСТ. – 1976. – Вып. 33. – С. 110–123.
166. Шульте Ю.А. Хладостойкие стали. – М.: Металлургия, 1970. – 224 с.
 167. Штейнберг С.С. Металловедение. – М.: Металлургиздат, 1963. – Т. 1. – 558 с.
 168. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: Металлургия, 1968. – 520 с.
 169. Чуйко Н.М., Чуйко А.М. Теория и технология электроплавки стали. – Киев – Донецк: Высшая школа, 1983. – 246 с.
 170. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургия, 1970. – Т. 1. – 466 с.
 171. Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришина В. Термохимия сталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1969. – 252 с.
 172. Энциклопедия неорганических металлов. – Киев: Высшая школа, 1977. – Т. 1. – 840 с.
 173. Юдович В.И. Об автоколебаниях, возникающих при потере устойчивости параллельных течений вязкой жидкости относительно длинноволновых возмущений // Изд. АН СССР. Сер. Механика жидкости и газа. – 1973. – № 1. – С. 32–35.
 174. Ющенко К.А., Пустовойт А.И., Тавер Е.И. Система легирования хладостойких высокопрочных швов на мартенситно-стареющих стальах // Автоматическая сварка. – 1978. – № 2. – С. 9–10.
 175. Якушин Б.Ф. Машина для определения склонности металлов к горячим трещинам при сварке // Автоматическая сварка. – 1970. – № 10. – С. 47–49.
 176. Яровинский Х.Л. Производство электродов для дуговой сварки в Японии // Сварочное производство. – 1970. – № 9. – С. 48–53.
 177. D'Annessa A.T. Characteristic Redistribution of Solute in Fusion Welding // Welding Journal. – 1966. – № 12. – Р. 569–576.
 178. Erdmann-Jesnitzer F., Rehfeld D. Messmetodik und Messtechnic zum Werkstoffübergang bei elektrischen Schmelzschweißverfahren. – Teil I: Der bei Analyse Hannover, ein Digitalrechner zur Analyse des Werkstoffüberganges // Schw. u. Schn. – 1968. – № 4. – С. 163–168.
 179. Erdmann-Jesnitzer F., Rehfeldt D. Precedes et appareils du analyse electronique en vue du controll et du reglage des parameters en sondage arc // Sondage et Techniques connexes. – 1970. – № 5–6. – С. 181–193.
 180. Erdmann-Jesnitzer F., Weinschenk H.E. Beitrag zur Veranderung des Abschmelzcharakters von ummaltenen Elektroden durch den elektronischen Anschlusskreis // Schw. u. Schn. – 1959. – № 12. – С. 449–454.
 181. Essers W., Tichelaar G., Gelmorini G. The transfer of metal from coated electrodes // Metall Construction and British Welding Journal. – 1971. – № 4. – Р. 151–154.
 182. Evans G.M. Effect of manganese on the microstructure and properties of faaall-weld-metal Deposits // Welding Journal. – 1980. – № 3. – Р. 67–75.
 183. Evans G.M. Einfluss der Streckenergie auf Mikrogefuge und Eigenschaften von C-und Mn-haltigen reinen Schweissgutem // Oerlikon-Schweissmitt. – 1980. – № 92. – С. 20–35.
 184. Evans G.M. Einfluss der Elektrodendurchmesers auf Mikrogefuge und Schweissgutem // Oerlikon-Schweissmitt. – 1980. – № 90. – С. 4–17.
 185. Evans G.M. Einfluss der Schweissposition auf Mikrogefuge und Eigenschaften von C-und Mn-haltigen reinen Schweissgutem // Oerlikon-Schweissmitt. – 1980. – № 94. – С. 4–18.
 186. Evans G.M. Einfluss der Zwischenlagentemperatur auf Mikrogefuge und Eigenschaften von C- und Mn-haltigen reinen Schweissgutem // Oerlikon-Schweissmitt. – 1979. – № 87. – С. 7–31.
 187. Evans G.M. Einfluss von Mangan auf Mikrogefuge und Eigenschaften von reinen Schweissgut // Oerlikon-Schweissmitt. – 1978. – № 82. – С. 4–19.
 188. Grafen H., Gerischer K. Erfahrungen mit hochfesten Feinkombustahlens im normalgeguhten Zustand aus der Sicht der Apparate and Druckbehältertreiber // Schw. u. Schn. – 1981. – № 5. – С. 207–210.

189. *Green W.G.* An Analysis of Transfer in Gas-Schielded Welding Art // Appl. and Ind. - 1960. - № 49. - P. 194-203.
190. *Inoue T., Masumoto T.* Effects of alloying elements (Cr, Mn, Ni and Co) on the Deformation Behavior of Cementite // Steel. 1. - 1977. - № 17. - P. 143-149.
191. *Korusic Blazenko.* Wirkung der Stahldesoxidation auf die Entschwefelung und die Art der nichmetaleischen Einschusse bei der Stahlerhitzemelzung // Radex Rdsch. - 1980. - № 3. - S. 249-259.
192. *Masumoto J., Tamaki K., Kutsuma M.* Über den Einfluß von Schwefel auf die Darmrissigkeit im Schweißgut // ZIS - Mitt. - 1970. - № 5. - S. 624-640.
193. *Masumoto J.* Vplyv peritektickej reakcie na praskavost zvarovoho kova sa tepla // Zvaranic. - 1970. - № 6. - S. 162-166.
194. *Masumoto J.* Einfluß der Primärkristallisation bei peritektischer Sektion auf die Heizröhrengung von Stahlenschweibeigut // Schw. u. Schn. - 1975. - № 1. - S. 450-454.
195. *Morgan-Warren E.J., Jordan M.E.* Role of oxygen in weld spalling cracking in low-alloy highstrength steel. - Steel Institute, 1972. - № 1. - S. 868-869.
196. *Migel R., Ruge V.* Hydrogen as alloy element // Schw. u. Schn. - 1973. - № 7. - S. 250-252.
197. *Savage W.F., Zundin C.D., Aronson A.H.* Weld Metal Solidification Mechanism // Welding Journal. - 1965. - № 4. - P. 175-181.
198. *Schafer C.* UP-draht/pulverkombinationen für niedrige Einsatztemperaturen // ZIS - Mitt. - 1977. - № 9. - S. 1091-1098.
199. *Stahlberg R.* Über die Gleichwertigkeit von K-J-Buchzalbgekeitsermittlungen bei Nickel-Chrom-Molybdän-Stählen // Schw. u. Schn. - № 10. - S. 445-447.
200. *Steinmote E., Windeberg T.* Einfluß von Kohlenstoff, Silicium und Aluminium auf die Morphologie der Sulfide in Eisenhüttenwesen, 1976 // Schw. u. Schn. - № 12. - S. 713-718.
201. *Theme C., Berger H.* Ursachen der Warmribbildung beim Schweißen mit groben Schmelzbeden // ZIS - Mitt. - 1972. - № 8. - S. 956-963.
202. *Rose A.* Schwessbarkeit der hochfesten Baustähle Einfluss Else. - 86. - 1966. - № 1. - S. 663-670.
203. *John R., Kemp P., Welland W.* Structural and pressure vessel steels for low temperature applications // Metal Construction. - 1976. - № 1. - P. 488-492.
204. *H₂S corrosion in oil gas production* / Coedited by R.N. Tuttle, R.D. Cane, Houston: NACE. - 1981. - P. 1104.
205. *Wittke K.* Bedeutung der Primärkristallisation des Schweißgutes bei Schmelz-Schweißverfahren // Schweißtechnik. - 1965. - № 6. - S. 278-279.