МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Г. Н. СОКОЛОВ, А. А. АРТЕМЬЕВ

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СВАРКЕ

Учебно-методическое пособие

Волгоград 2016

УДК 621.791.042 (075)

Р е ц е н з е н т ы :

докт. техн. наук, профессор Волгоградского государственного педагогического университета А. М. Каунов;
директор ООО Промышленная компания «ХОБЭКС электрод»,
канд. техн. наук, В. А. Пронин;

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Соколов, Г. Н. Металлургические процессы в сварке / Г. Н. Соколов, А. А. Артемьев. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2016. – 77 с.

ISBN 978-5-9948-1788-9

Приведены расчетные методики определения термодинамических величин, а также расчеты реакций взаимодействия фаз при сварке. Показаны примеры решения конкретных задач сварочных процессов на основе расчетов изменения величины термодинамического потенциала. Представлены методики выполнения семестрового задания и лабораторных работ.

Предназначено для студентов, изучающих дисциплину «Металлургические процессы в сварке», обучающихся по профилю «Оборудование и технология сварочного производства» в бакалавриате (15.03.01 Машиностроение).

Ил. 25. Табл. 8. Библиогр.: 10 назв.

ISBN ISBN 978-5-9948-1788-9 © Волгоградский государственный технический университет, 2016

Оглавление

1 Основные понятия термодинамики растворов и расчетное определение термодинамических величин 4
2 Расчеты реакций взаимодействия фаз при сварке 16
2.1 Эмпирический метод расчета 18
2.2 Приближенные методы расчета 24
3 Примеры решения практических задач сварочных процессов на основе расчетов изменения величины термодинамического потенциала 28
3.1 Определение направления прохождения реакций межфазного взаимодействия и вероятности образования химических соединений 28
3.2 Расчет окислительно-восстановительных процессов в сварочной ванне 30
3.3 Контрольные вопросы и задания 32
4 Семестровая работа 36
5 Лабораторные работы 38
Лабораторная работа № 1 38
Лабораторная работа № 2 53
Библиографический список 76

1 Основные понятия термодинамики растворов и расчетное определение термодинамических величин

При сварке плавлением большинство процессов совершается с участием растворов. Цель термодинамической теории растворов состоит в том, чтобы связать их различные свойства и предсказать поведение растворов на основании данных о свойствах составляющих их веществ. Из-за сложного характера взаимодействия компонентов и большого разнообразия свойств растворов общее решение такой задачи пока невозможно. Поэтому в качестве первого шага рассматриваются идеализированные модели двух типов: идеальные и бесконечно разбавленные или для краткости – разбавленные растворы.

Жидкий или твердый раствор называется идеальным, если:

1) изменение объема при смешении чистых компонентов равно нулю;

2) теплота смешения компонентов раствора равна нулю, т. е. внутренняя энергия при образовании идеального раствора не изменяется;

3) изменение энтропии равно энтропии смешения идеальных газов. Отсюда следует, что образование идеального раствора из компонентов определяется только изменением энтропии, обусловленным увеличением числа возможных состояний в результате обмена местами между частицами различных компонентов. Раствор называется разбавленным, если концентрация одного компонента несравненно больше суммарной концентрации всех остальных. Для наглядности изложения материала ограничимся рассмотрением преимущественно бинарных растворов. По отношению к идеальному бинарному раствору оба компонента являются равноценными. В случае бинарного разбавленного раствора один компонент целесообразно считать растворенным веществом, другой – средой, растворителем. Обычно величины, относящиеся к растворителю, снабжают индексом 1, а к растворенному веществу – индексом 2.

Разбавленный раствор характеризуется тем, что молярная доля растворителя $N_1 \rightarrow 1$, а молярная доля растворенного вещества $N_2 \rightarrow 0$. В таком растворе частицы растворенного вещества отделены друг от друга большим числом частиц растворителя и подобно молекулам в идеальном газе не взаимодействуют между собой, а только с окружающими их частицами растворителя. Вследствие этого добавление в раствор каждой новой частицы компонента 2 сопровождается одним и тем же изменением энтальпии, равным изменению, происходящему при добавлении частицы в чистый растворитель. Теплота растворения компонента 2 также не зависит от его концентрации, пока раствор остается разбавленным. Процесс разбавления, т.е. смешения чистого растворителя с разбавленным раствором, происходят без теплового эффекта, так как энергия взаимодействия частиц 2 и 1 не изменяется. Этот процесс подобен изотермическому расширению идеального газа и его стимулом является только увеличение энтропии вследствие возрастания числа возможных распределений частиц в большом объеме. Такая аналогия предполагает возможность существования простой связи между концентрациями компонентов в разбавленных растворах и их свойствами.

В термодинамике применяется понятие «регулярного раствора». При образовании такого раствора из чистых компонентов изменение энтропии равно такому же ее изменению при образовании идеального раствора. Различие заключается лишь в появлении теплового эффекта, который при образовании идеального раствора отсутствует.

Расплавленный металл сварочной ванны представляет собой жидкий раствор углерода, марганца и других элементов в железе; расплавленные сварочные шлаки являются растворами окислов и галоидов; к растворам относится и атмосфера сварочной дуги. Раствор характеризуется составом, определяемым концентрациями компонентов. Концентрацию выражают в мольных долях (отношение числа молей компонента к сумме молей всех компонентов раствора) или в процентах массовой доли и обозначают для

металлических растворов квадратными скобками, а для шлаковых – круглыми. Например, [C] или [O] – это концентрация углерода и кислорода в металле, а (FeO) или (SiO_2) – означает концентрацию соответствующих оксидов в шлаке. Состояние раствора как системы определяется совокупностью значений и физических величин, отражающих его свойства (параметров состояния системы): температуры *T*, давления *P*, объема *V*. молярной доли *N* и других. Для характеристики свойств раствора как системы нужно знать, с одной стороны, зависимость, связывающую между собой его параметры, с другой - его энергию и её зависимость от параметров состояния. Энергия раствора определяется термодинамическими, характеристическими функциями: энтальпией *H*. энтропией *S*, внутренней энергией *U*, свободной энергией Гиббса *G* и свободной энергией Гельмгольца *F*. Схема соотношений между термодинамическими функциями представлена на рис. 1.

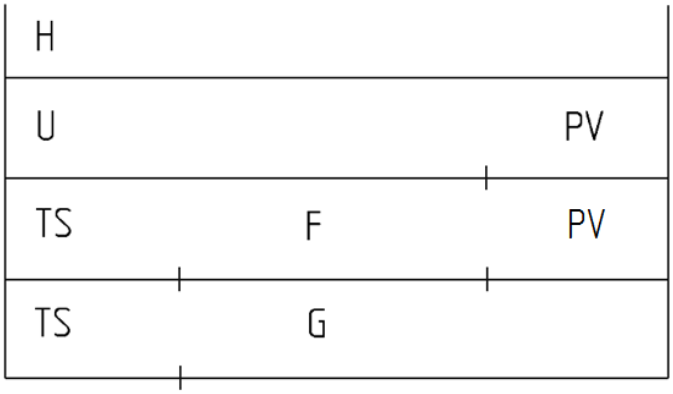


Рисунок 1 – Формы энергии, из которых складывается энтальпия

Использование в расчетах той или другой термодинамической функции зависит от конкретных условий, которые диктуются выбором параметров состояния, а это в свою очередь определяет выбор термодинамической функции.

Если в качестве параметров состояния, кроме концентраций компонентов, выбираются давление и энтропия, то характеристической функцией является энтальпия. Если же за параметры состояния принимаются концентрации компонентов, температура и давление, то характеристической

функцией будет свободная энергия Гиббса. При применении в качестве характеристической функции внутренней энергии и энтальпии одной из независимых переменных является энтропия *S*. Понятие энтропии является универсальным средством термодинамики при анализе различных явлений. Изменение этой функции *(ΔS)* не зависит от пути перехода и зависит только от значения энтропии начального и конечного состояний. Произведение энтропии на температуру *(TS)* называется связанной энергией. Это та часть общей работы, которая не может быть превращена в работу ни при каких условиях. Поэтому понятие энтропии используется в качестве меры деградации (рассеяния) энергии. Прирост энтропии означает уменьшение упорядоченности в расположении молекул и атомов в системе, претерпевающей какое либо изменение. Невозможность непосредственно измерять энтропию приборами представляет значительное неудобство при исследовании термодинамических процессов. Прирост энтропии можно определить расчетным путем. К примеру, если изотермическим превращением является изменение агрегатного состояния: плавление, испарение, сублимация или аллотропный переход, то изменение энтропии, называемое в этом случае энтропией превращения, определяют по формуле:

$$\Delta S = Q/T\,, \qquad (1.1)$$

где Q – тепловой эффект превращения.

Определить ΔS можно, исходя из значений параметров начального и конечного состояний.

В практических расчетах чаще всего пользуются такими характеристическими функциями как свободная энергия Гельмгольца и свободная энергия Гиббса при удобных для измерения параметрах – объем и температура или давление и температура.

Определяющие состояние раствора физические свойства могут зависеть от общего количества вещества (они называются экстенсивными) и не зависеть от него (они называются интенсивными). Экстенсивные свойства

(объем, масса, внутренняя энергия, энтропия) пропорциональны количеству вещества.

Экстенсивные свойства раствора аддитивно складываются из экстенсивных свойств образующих его компонентов. Интенсивные свойства (температура, давление и др.) характеризуются стремлением к выравниванию в различных частях раствора.

Энтальпией называется общая энергия системы, состоящая из внутренней энергии *U* и механической работы *PV:*

$$H=U+PV \qquad (1.2)$$

Иначе говоря, теплота, поглощенная системой, может быть использована только на увеличение внутренней энергии этой системы и на совершение механической работы. Внутренняя энергия *U* представляет собой энергию всех видов движения составляющих систему микрочастиц, а также энергию их взаимодействия**.** В нее входят кинетическая энергия движущихся молекул, потенциальная энергия их взаимодействия, а также энергия частиц, составляющих атом, в том числе ядерная.

Механическая работа определяется произведением давления на объем *PV*. Другие виды работ, не связанные с изменением объема системы, например**,** работы, обусловленные действием поверхностного натяжения, электричества, света и других сил, в химической термодинамике не рассматриваются**.** При постоянном давлении выполненная механическая работа пропорциональна увеличению объема *V*. После подстановки в выражение для работы *PV* значения действующего давления P получается максимально полезная работа. На практике она является недостижимым пределом, так как во всякой реальной системе нельзя использовать всю возможную работу действующей силы, поскольку она должна быть обязательно больше силы преодолеваемой (чтобы процесс шел с конечной скоростью).

И чем больше разность между этими силами, тем быстрее идет процесс. Хотя значение максимально полезной работы никогда не может быть

получено на практике – знать его необходимо, так как оно является мерилом использования возможностей при выполнении работы в реальных процессах.

Максимально полезная работа теоретически может быть достигнута при бесконечно медленном прохождении процесса, когда действующая сила равна силе преодолеваемой и нет потерь энергии. Такой процесс называется обратимым, так как без затраты энергии он может проходить как в прямом, так и в обратном направлениях. В отличие от обратимого равновесного процесса реальные процессы являются необратимыми неравновесными, так как они сопровождаются потерями энергии. При реальных (необратимых) процессах часть механической работы неизбежно превращается в теплоту. Эта часть работы тем больше, чем выше степень неравновесности процесса.

Свободная энергия характеризует движущую силу процесса. Это та часть внутренней энергии, которая в изотермическом процессе может быть полностью превращена в работу. В зависимости от условий прохождения процесса различают свободные энергии Гельмгольца F и – Гиббса G. Свободная энергия Гельмгольца, или просто энергия Гельмгольца, равна максимальной механической работе, которая может быть выполнена при постоянных значениях температуры и давления. Энергия Гиббса равна максимальной механической работе, которая может быть выполнена при постоянных значениях температуры и объема.

При расчете металлургических процессов в сварке для металлов и шлаков, являющихся конденсированными системами с практически постоянным объемом, лучше применять энергию Гиббса (изобарно-изотермический потенциал G). Убыль энергии Гиббса ($\Delta G_т^0<0$) в обратимом процессе, протекающем при постоянном давлении и температуре, свидетельствует о ходе прямой реакции; достижение химического равновесия отвечает равенству $\Delta G_т^0=0$, а если $\Delta G_т^0>0$, то идет обратная реакция.

В общем случае изменение энергии Гиббса при постоянной температуре может быть рассчитано по формуле

$$\Delta G_m{}^0 = \Delta H^0 - \Delta S^0 T \qquad (1.3)$$

или

$$\Delta G_m{}^0 = - RT \ln K_p, \qquad (1.4)$$

где K_p – константа равновесия; R – газовая постоянная.

$$\ln K_p = - \Delta H^0/RT + \Delta S^0 T/RT. \qquad (1.5)$$

Заменив в уравнении 1.5 натуральный логарифм десятичным и подставив вместо R его значение: 1,987 кал / (моль ˚С), получим:

$$\lg K_p = - \Delta H^0/4{,}575T + \Delta S^0/4{,}575. \qquad (1.6)$$

Условие равновесия химических реакций выражает закон действующих масс. Так, в условиях равновесия в гомогенной газовой химической реакции aA+bB cC+dD, где a, b, c и d – стехиометрические коэффициенты соответствующих газов A, B, C и D; парциальные давления участвующих в этой реакции газов связаны между собой уравнением

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}\ , \qquad (1.7)$$

где K_p – константа равновесия, зависящая от температуры;

$P_A^a, P_B^b, P_C^c, P_D^d$ – парциальные давления взаимодействующих газов в степени, соответствующей их стехиометрическим коэффициентам.

В условиях равновесия находящаяся над раствором газовая фаза представляет собой смесь насыщенных паров компонентов раствора. Для идеального раствора парциальные давления насыщенных паров компонентов равны их концентрациям в растворе. Для разбавленных растворов зависимости парциальных давлений компонентов растворов от их концентраций определяются законами Генри и Рауля. Закон Генри связывает давление насыщенного пара компонентов в газе над раствором P_2 с его концентрацией в этом растворе N_2 зависимостью:

$$P_2 = \Gamma N_2, \qquad (1.8)$$

где Г – коэффициент Генри, определяющийся природой раствора и температурой. Этот коэффициент, в отличие от идеального раствора, не равняется давлению насыщенного пара над чистым веществом компонента раствора.

Состояние вещества с давлением насыщенного пара, равным p_2, теоретически получаемое увеличением молярной доли растворенного вещества от $N_2 = 0$ до $N_2 = 1$, при непрерывном соблюдении закона Генри, называется гипотетическим состоянием чистого вещества. Закон Генри выполняется только в том случае, если при растворении газа не происходит диссоциации или ассоциации его молекул.

Двух-, трех- и многоатомные газы растворяются в металлах виде атомов. Например, растворение водорода в расплавленном железе сопровождается диссоциацией его молекул на атомы:

$$H_{2(г)} = 2H_{(м)}$$

Поэтому растворимость водорода в железе пропорциональна не его давлению p_{H_2}, а корню квадратному из этой величины. Такое соотношение, известное как закон Сивертса, вообще справедливо для растворов двухатомных газов (H_2, O_2, N_2) в металлах.

Рауль установил, что для разбавленного раствора нелетучего вещества в летучем (под летучими понимаются вещества, выделяющиеся в газо- или парообразном состоянии, при разложении исходного вещества в результате его нагрева) растворителе давление насыщенного пара растворителя прямо пропорционально его молярной доле в растворе. В общем случае зависимость парциального давления насыщенного пара растворителя от состава бинарного разбавленного раствора имеет следующий вид:

$$(p_1^0 - p_1)/ p_1^0 = N_2, \qquad (1.9)$$

где p_1^0 и p_1 – давление насыщенных паров, соответственно над чистым растворителем и растворителя над раствором, в котором молярная доля рас-

творенного вещества равна N_2. Разность p^0_1-p_1 составляет понижение давления насыщенного пара растворителя в результате растворения в нем вещества. Зависимость (1.9) известна как закон Рауля. Если закон Рауля применим во всем диапазоне составов раствора по отношению ко всем компонентам, то раствор называется идеальным. Для идеальных растворов закон Рауля записывается :

$$p_i - p^0_i = N_i, \qquad (1.10)$$

где p_i – давление насыщенного пара над раствором, в котором его молярная доля равна N_i; p^0_i - давление насыщенного пара над чистым компонентом.

В отличие от закона Генри, справедливого при любом выражении концентрации компонента в растворе, закон Рауля выполняется только для растворов, концентрация которых выражена в молярных долях.

В расчетах необходимо четко представлять себе разницу между энергией Гиббса G и химическим потенциалом μ. Функция G характеризует только чистое вещество, функция μ – вещество, входящее в состав однородной многокомпонентной системы и, следовательно, испытывающее воздействие всех остальных компонентов.

Химический потенциал отражает тенденцию компонента покинуть данную среду. Разность химических потенциалов компонентов при реакциях в растворах Δμ показывает направление прохождения реакций, так же как изменение энергии Гиббса ΔG – направление процессов при реакциях между чистыми веществами. Рассчитывают μ по уравнениям:

для газовых смесей

$$\mu_i = \Delta G_{Ti}{}^0 + RT \ln P_i \qquad (1.11)$$

для растворов и расплавов

$$\mu_i = \Delta G_{Ti}{}^0 + RT \ln N_i, \qquad (1.12)$$

где $\Delta G_{Ti}{}^0$ - изобарный потенциал i-компонента в чистом виде; P_i, N_i – мо-

лярная концентрация компонента газовой смеси или растворе.

Величина N в расчетах переводится в мольные доли по уравнению

$$[N] = \frac{g_i lA_i}{\sum_i^n g_i lA_i}, \qquad (1.13)$$

где g – массовая доля компонента; A – молярная доля компонента.

Для реальных растворов в уравнении химического потенциала концентрация компонента заменяется на его активность a. Удобство применения понятия активности компонентов заключается в том, что с его помощью для реальных растворов выводятся соотношения, по форме аналогичные таковым для растворов идеальных. При образовании данным компонентом в растворе каких-либо соединений его активность уменьшается и, наоборот, активность возрастает при уменьшении степени ассоциации компонента. Активность дает возможность судить об отклонении свойств данного компонента в том или ином растворе от его свойств в идеальном растворе при той же молярной концентрации компонента. Она зависит от вида и концентрации каждого из компонентов раствора, а также от температуры и давления.

Активность компонента в растворе является эффективной концентрацией и характеризует способность компонента выделяться из раствора. Под выделением из раствора подразумевается уменьшение концентрации компонента в растворе в результате испарения, перехода в другой раствов или химической реакции. При испарении способность компонента к выходу из раствора определяется давлением насыщенного пара – чем оно больше, тем интенсивнее испаряется компонент. Поэтому активность a должна быть пропорциональной давлению насыщенного пара p. В идеальном растворе активность компонента пропорциональна его концентрации.

Активность a_i i-го компонента в растворе выражается отношением

$$a_i = p_i / p_i^{cm} \qquad (1.14)$$

т. е. это величина безразмерная. Ее численное значение определяется выбором стандартного состояния.

Наиболее употребительными стандартными состояниями являются:

1. Состояние чистого компонента при температуре опыта. Давление насыщенного пара в этом случае равно давлению насыщенного пара над чистым компонентом, поэтому $p_i^{cm} = p^0$ и уравнение (1.14) принимает вид:

$$a_i = p_i / p^0.$$

2. Состояние предельно разбавленного раствора относительно растворенного вещества, для которого справедлив закон Генри (гипотетическое состояние). В этом случае $p_i^{cm} = \Gamma N$, следовательно

$$a_i' = p_i / \Gamma. \qquad (1.15)$$

3. Состояние компонента в растворе произвольной концентрации (с известной его активностью). Давление насыщенного пара компонента над стандартным раствором обозначается по-прежнему p_i^{cm}, а активность, определенная по отношению к этому стандартному состоянию, - a_i''. Тогда

$$a_i'' = p_i / p_i^{cm}. \qquad (1.16)$$

Для индивидуальных твердых веществ и жидкостей в качестве стандартного принимают состояние их при давлении $1{,}013 \cdot 10^5$ Па (1 атм) и данной температуре. Для индивидуальных газов в качестве стандартного принимают их состояние в виде гипотетического идеального газа, летучесть которого равна единице при данной температуре, а его энтальпия – энтальпии реального газа при той же температуре и при давлении $1{,}013 \cdot 10^5$ Па. Свойства реальных индивидуальных газов при этом давлении обычно не очень отличаются от свойств в стандартном состоянии и поэтому при расчетах, не требующих высокой точности, этим различием пренебрегают. Следует подчеркнуть, что при расчетах реакций с участием газообразных веществ и давлении равном $1{,}013 \cdot 10^5$ Па принимают парциальное давление каждого из газообразных компонентов реакции, а не их общее давление.

Вместо активности компонентов нередко пользуются коэффициентом их активности *f*. Он равен отношению активности к концентрации, и,

например, при выражении концентрации в молярных долях:

$$f = a/N. \qquad (1.17)$$

Коэффициент активности также представляет собой вспомогательную расчетную термодинамическую величину и характеризует степень отклонения свойств рассматриваемого компонента в данном растворе от свойств его в соответствующем стандартном растворе. Численное значение коэффициента активности зависит также от принятого способа выражения концентрации раствора.

С использованием коэффициента активности химический потенциал можно определить по уравнению:

$$\mu_i = \Delta G_{Ti}^{\ 0} + RT \ln a \qquad (1.18)$$

Направление прохождения реакций определяется разницей между химическим сродством продуктов реакции ($\Sigma\mu_{прод}$) и исходных веществ ($\Sigma\mu_{исх}$):

$$\Delta\mu = \Sigma\mu_{прод} - \Sigma\mu_{исх} \qquad (1.19)$$

при $\Delta\mu < 0$ протекает прямая реакция, при $\Delta\mu > 0$ – обратная.

В расчетах по окислительно-восстановительным реакциям константа равновесия определяется по соотношению

$$K_p = \frac{1}{P_{O_2}}, \qquad (1.20)$$

если металл и оксид металла находятся в свободном состоянии как отдельные фазы, и по уравнению

$$K_p = \frac{1}{[Me]^a P_{O_2}}, \qquad (1.21)$$

где [Me] – концентрация элемента в расплаве, если оксид металла – в свободной фазе, а металл находиться в растворе с другими металлами; a – стехиометрический коэффициент у металла при условии, что у кислорода он равен 1; P_{O_2} – называется упругостью диссоциации оксида, которая характеризует процесс окисления и определяется из соотношения

$$\lg P_{O_2} = -\frac{\Delta H^0_{298}}{4{,}576T} + \frac{\Delta S^0_{298}}{4{,}576} \qquad (1.22)$$

Упругость диссоциации, как и константа равновесия, дает возможность определить максимальный выход продуктов реакции и равновесные концентрации. Полученную в результате расчета величину P_{O_2} при данной температуре сравнивают с величиной парциального давления кислорода в газовой фазе над металлом ρ_{O_2}. Если $\rho_{O_2} > P_{O_2}$, то идет прямая реакция окислении если $\rho_{O_2} < P_{O_2}$, то идет обратная реакция восстановления. Зная давление кислорода в газовой фазе над металлом (в атмосфере воздуха, в защитном газе CO_2 и др.), можно рассчитать, до какой температуры в данных условиях будет проходить реакция окисления, а с какой – восстановление оксида. При окислении сплавов расчет необходимо вести по формуле (1.21). Следует учитывать, что при уменьшении концентрации металла в сплаве упругость диссоциации его оксида увеличивается и сродство к кислороду уменьшается. Равновесные концентрации окисляемых элементов находят из соотношения

$$\frac{P^0_{O_2}(\mathrm{A})}{P^0_{O_2}(\mathrm{B})} = \frac{[\mathrm{A}]^a_p}{[\mathrm{B}]^b_p}, \qquad (1.23)$$

где соответственно $[A]_p$, $[B]_p$ и $P^0_{O_2}(A), P^0_{O_2}(B)$ равновесные концентрации, а также упругость диссоциации свободных оксидов элементов A и B; a и b – стехиометрические коэффициенты.

2 Расчеты реакций взаимодействия фаз при сварке

В расчетах реакций взаимодействия фаз при сварке исходят из следующих основных положений.

1. Все происходящие в сварочной ванне процессы идут в направлении

установления термодинамическою равновесия, хотя в общем случае такое равновесие не достигается. Этому препятствует быстрое изменение температуры, кратковременность контакта реагирующих фаз и постоянное обновление их состава вследствие поступления новых порций основного металла и продуктов плавления сварочных материалов. Таким образом, можно считать, что химический состав затвердевших металла и шлака характеризует состояние системы, отличающееся от равновесного при некоторой средней температуре сварочной ванны. Вместе с тем термодинамические расчеты позволяют определить направление, в котором будут походить процессы взаимодействия фаз, и конечные их составы для случая установления термодинамического равновесия.

2. Реакции с участием шлака записываются в общепринятой форме, предполагающей наличие в шлаке молекул соединений, а в металле – атомов элементов. Ионная запись уравнений нецелесообразна, так как экспериментально невозможно определять ни активность, ни концентрацию отдельных ионов.

3. В сварочной ванне могут протекать одновременно несколько реакций взаимодействия фаз, и не исключено их взаимное влияние на степень прохождения и направление каждой из них. Ввиду сложности расчетов такого взаимного влияния, для приближенных расчетов достаточно рассмотрения отдельных реакций

4. При сварке сталей средняя температура сварочной ванны может меняться (в широких пределах (1800-2400 К)) в зависимости от источника нагрева, режима сварки, вида защиты, сварочных материалов. В расчетах принимают ее значение равное 2000 К.

Расчеты равновесия фаз при сварке могут быль точными и приближенными Точные методы отличаются от приближенных тем, что в них учитывается температурная зависимость термодинамических функций. Такой учет позволяет более точно определить химический состав продуктов реакции

для данной температуры при условии достижения равновесия. Но эти расчеты сложны и трудоемки. Приближенные расчеты нужны тогда, когда важна не столько величина конечного числового результата, сколько порядок и знак его определяющие термодинамическую возможность и направление процесса. Их преимущество – большая доступность в практической работе.

Имеется несколько методов приближенного расчета температурной зависимости констант равновесия химических реакций: эмпирический - и методы, основанные на различной степени приближения при расчете энергии Гиббса.

2.1 Эмпирический метод расчета

Этот метод заключается в экспериментальной оценке равновесий при сварке. Неизотермические условия в сварочной зоне исключают возможность равновесия в целом. Однако кратковременное состояние равновесия по отдельным реакциям может возникать на отдельных участках системы. Об этом свидетельствуют случаи различного направления реакций в каплях и ванне. Изменяя направление, реакция, должна пройти через состояние равновесия. Конечный же состав металла шва обычно далек от равновесного, отвечающего температуре ванны вблизи источника плавления.

Полагая, что при охлаждении и затвердевании металла шва как бы фиксируется состояние равновесия, соответствующее температуре, которая превышает температуру затвердевания, можно найти такую равновесную температуру.

Равновесную температуру $T_р$ можно определить, зная равновесные концентрации реагирующих веществ (по которым рассчитывают константу равновесии K) и температурную функцию константы равновесия $K(T)$. При этом точность определения $T_р$ зависит от точности химическою анализа, при определении равновесных концентраций, правильности выбора актив-

ностей компонентов при расчете K, от применимости в данных условиях функции $K(T)$.

Для реакции:

$$(SiO_2) \leftrightarrow [Si] + 2[O]$$

$$\Delta G^0 = 129740 - 48{,}56\ T$$

Откуда:

$$\lg K = - 28360/T + 10{,}61. \qquad (2.1)$$

Оценивая α_{SiO_2} в зависимости от N_{SiO_2} и T, можно рассчитать равновесные значения произведения $[\%Si][\%O]^2$ и сопоставил, их с экспериментальными данными (рис. 2), откуда видно, что равновесная температура находиться в интервале 3170-2320 К.

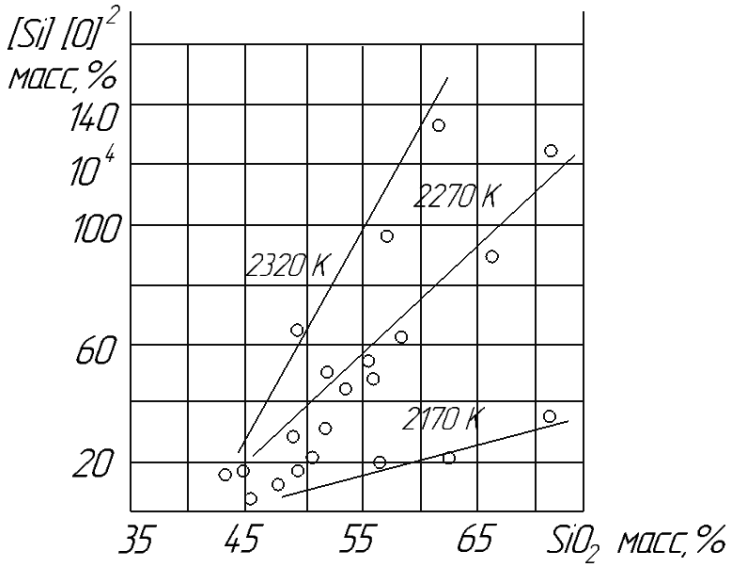


Рисунок 2 – Зависимость произведения $[\%Si][\%O]^2$ в металле от (SiO_2) в шлаке при сварке под керамическим флюсом. Линиями показаны равновесные значения $[\%Si][\%O]^2$, рассчитанные для нескольких температур.

Чтобы убедиться в наличии состояния равновесия, надо подходить к его оценке с двух сторон. Изменяя последовательно условия опыта, например концентрации реагентов, можно получить области с разным направлением реакции. Точку, в которой реакция изменяет направление, например окисление сменяется восстановлением или наоборот, можно принять за

точку равновесия.

Рассмотрим с этих позиций реакцию окисления-восстановления марганца:

$$[Mn] + (FeO) \Leftrightarrow (MnO) + [Fe];$$

$$K_{Mn} = \frac{\alpha_{MnO}}{\alpha_{Mn} \times \alpha_{FeO}}.$$

Используем экспериментальные данные по сварке низкоуглеродистой стали под высокомарганцовистым силикатным флюсом ОСЦ-45 при переменном исходном содержании марганца. В опыте содержание марганца изменяли введением в разделку шва дозированных количеств ферромарганца, а исходную концентрацию подсчитывали с учетом восстановления марганца на стадии капли. Очевидно, что разница между исходным и конечным (в металле шва) содержанием марганца (разность ординат прямых 1 и 2 (рис. 3) характеризует его потери на стадии ванны.

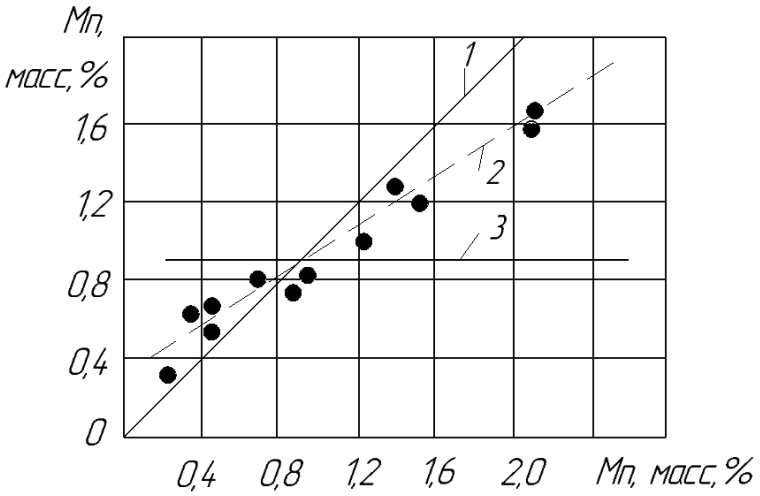


Рисунок 3 – Равновесие реакции марганца (сварка под флюсом ОСЦ-45):
1 – исходная; 2 – фактическая; 3 – равновесная концентрации марганца

При исходном содержании марганца менее 0,9% происходит его восстановление из шлака (содержание марганца в шве больше исходного), при этом реакция протекает влево. При содержании марганца больше 0,9% происходит окисление марганца (реакция протекает вправо). В точке, которая соответствует 0,9% Мп, содержание марганца при сварке не изменя-

ется. Эту точку можно принять за точку равновесия реакции.

Равновесная концентрация марганца на рис. 3 показана горизонтальной прямой 3. После определения точки равновесия можно перейти к расчету константы равновесия

Для небольших концентраций марганца можно принять α_{Mn} [Mn], а α_{Fe}=1. Пренебрегая незначительной в рассматриваемом случае разницей в значениях K при переходе от молярных долей к процентам по массе, получим

$$\frac{1}{100}K_{Mn} = \frac{(\%MnO)\gamma_{MnO}}{[\%Mn](\%FeO)\gamma_{FeO}} = K'_{Mn}, \qquad (2.2)$$

где γ_{MnO} и γ_{FeO} – коэффициенты активностей.

В шлаках, состоящих только из FeO и MnO, отношение коэффициентов активностей $\gamma_{FeO}/\gamma_{MnO}$, так же, как для основных шлаков при $CaO/SiO_2 >$ 2,4, близко к единице. Для других значений основности шлака это отношение может быть найдено по экспериментальным данным (рис. 4); температурная зависимость K'_{Mn}, определенная экспериментально, равна

$$\lg K'_{Mn} = -\frac{6600}{T} + 3{,}16 \qquad (2.3)$$

Для шлаков, насыщенных кремнеземом (≥45% SiO_2),

$$\lg K''_{Mn} = -\frac{5560}{T} + 1{,}86 \qquad (2.4)$$

из сопоставления значений K'_{Mn} и K''_{Mn} для кислого шлака при одной и той же температуре

$$\frac{\gamma_{FeO}}{\gamma_{MnO}} = \frac{K''_{Mn}}{K'_{Mn}} \approx 6{,}15,$$

что соответствует величине этого отношения, равного 0,8/0,13 = 6,15 для шлаков с основностью меньше 0,5 (рис. 4).

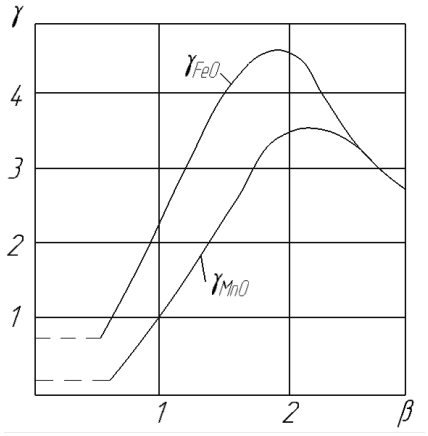


Рисунок 4 – Зависимость коэффициентов активности γ_{FeO} и γ_{MnO} от основности шлака В.

С изменением исходной концентрации марганца изменяется состав шлака. На рисунке 5 даны составы шлаков в перерасчете на сумму SiO_2 + MO + FeO = 10%; по графикам (рис. 5) можно найти, что точке равновесия соответствует шлак, содержащий 44% MnO и 4,4% FeO. Он относится к шлакам, насыщенным кремнеземом, что позволяет, согласно рис. 4, принять значение отношения $\gamma_{FeO}/\gamma_{MnO}$ равное 6,5. Тогда:

$$K'_{Mn} = \frac{44}{0{,}9 \times 4{,}4 \times 6{,}5} = 1{,}71.$$

Такому значению K'_{Mn}, согласно температурной зависимости (2.3), соответствует равновесная температура $T_р$=1950 К. Несмотря на условность определения и самого понятия равновесной температуры $T_р$ при сварке, опыты показывают, что с ее помощью в изотермическом приближении можно осуществлять термодинамические расчеты реакций. Приближение будет тем ближе к действительности, чем меньше перепад температуры на рассматриваемом участке. Потому при расчетах целесообразно разбивать сварочную зону на отдельные участки, например, на зону капли и зону ванны.

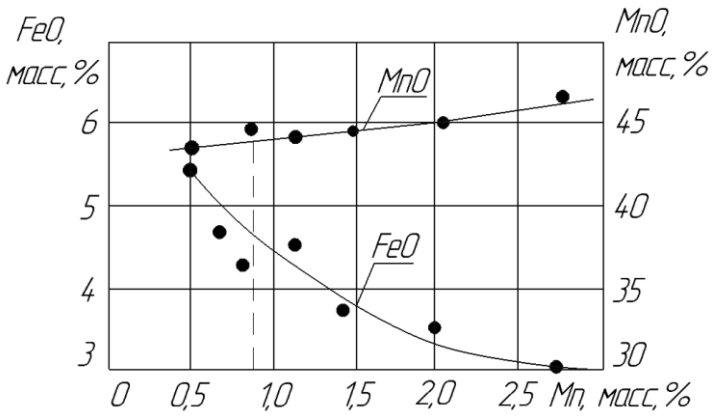


Рисунок 5 – Изменение MnO и FeO в шлаке с изменением содержания марганца в металле.

Средняя температура в капле выше средней температуры в ванне, вследствие чего для расчета равновесной концентрации следует брать большее значение $T_{\text{р}}$.

Расчеты равновесий других металлургических реакций при сварке проводят аналогично рассмотренному выше варианту с применением эмпирических формул.

Для кремневосстановительного процесса:

$$2[Fe] + (SiO_2) \Leftrightarrow 2(FeO) + [Si]$$

расчетная формула имеет вид:

$$\lg K = -\frac{18200}{T} + 10{,}64, \qquad (2.5)$$

а для реакции раскисления алюминием, кремнием и углеродом:

$$3[FeO] + 2[Al] \Leftrightarrow 3[Fe] + (Al_2O_3);$$

$$2[FeO] + [Si] \Leftrightarrow 2[Fe] + (SiO_2);$$

$$[FeO] + [C] \Leftrightarrow [Fe] + CO$$

расчетные формулы представляются как:

$$\lg K_{\text{Al}} = -\frac{58640}{T} + 18{,}5; \qquad (2.6)$$

$$\lg K_{\text{Si}} = -\frac{13460}{T} + 6{,}042; \qquad (2.7)$$

$$\lg K_{\text{c}} = -\frac{1540}{T} - 1{,}173. \qquad (2.8)$$

С помощью формул (2.3), (2.5) - (2.8) можно рассчитать для данной температуры процентный состав металла, находящийся в равновесии с соответствующим шлаком, или же определить равновесную температуру для данных составов металла и шлака. Следует иметь в виду, что величины в правой части указанных формул даны в калориях и для пересчета калорий в джоули их необходимо умножить на 4,1840.

2.2 Приближенные методы расчета

В основе как приближенных, так и точных методов расчета лежит энтропийный метод, основанный на уравнениях (1.1) и (1.2), из которых получается выражение для расчета константы равновесия изотермической реакции:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H^0_{298}}{4{,}576T} + \frac{\Delta S^0_{298}}{4{,}576}, \qquad (2.9)$$

где

$$\Delta H^0_{298} = \Sigma \Delta H^0_{298\text{прод}} - \Sigma \Delta H^0_{298\text{исход}}; \qquad (2.10)$$

$$\Delta S^0_{298} = \Sigma \Delta S^0_{298\text{прод}} - \Sigma \Delta S^0_{298\text{исход}}, \qquad (2.11)$$

где ΔH^0_{298}, ΔS^0_{298} – изменение энтальпии и энтропии каждого из веществ в химической реакции в стандартных термодинамических условиях:

T = 298 К, P =1 атм ($9{,}80665 \cdot 10^4$ Па).

Точность расчета K_p по уравнению 2.9 тем выше, чем ближе к стандартным условиям находится реакция и чем значительнее изменение изобарного потенциала системы, т.е. когда в реакции исходные вещества почти полностью исчезают (константа равновесия имеет большое значение) или, наоборот, мало изменяются (малое значение константы равновесия). В остальных случаях результат расчета позволяет установить порядок в значении константы равновесия и знак, определяющий термодинамическую возможность и направление протекания процесса.

Для решения многих практических задач можно пользоваться расче-

тами, основанными на упрощенных формах зависимости энергии Гиббса или константы равновесия реакций от температуры. В первом, самом грубом приближении, температурная зависимость термодинамических функций не учитывается, т. е предполагается, что $\Delta C_p = 0$. Тогда изменение энергии Гиббса для температуры T (ΔG_T^0) записывается в виде

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 \qquad (2.12)$$

или в виде уравнения (2.9), которое часто дает хорошие результаты для довольно широкого диапазона температур. Но во многих случаях это обусловлено не тем, что ΔH^0 и ΔS^0 слабо зависят от температуры, а частично взаимной компенсацией влияния их изменений. Составлены таблицы (табл. 1 и 2) стандартных значений термодинамических величин ΔH_{298}^0, ΔS_{298}^0 и $\Delta C_{p_{298}}$. Все расчеты по таким таблицам основаны на свойстве аддитивности функций *H,* S и сводятся к их алгебраическому суммированию (по примеру (2.10), (2.11)).

Во втором приближении энтропийного метода (приближение Улиха) температурная зависимость термодинамических функций принимается постоянной, т. е. C_P, постоянна и равна теплоемкости при комнатной температуре. Тогда:

$$\Delta G_{Ti}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \Delta C_{p_{298}} (T - 298 - T\ln\frac{T}{298}). \qquad (2.13)$$

После преобразования формула имеет вид:

$$\Delta G_{Ti}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \Delta C_{p_{298}} T [\ln\frac{T}{298} + (\frac{298}{T}) - 1]. \qquad (2.14)$$

Улих, обозначив сомножитель $f(T) = \ln(\frac{T}{298}) + (\frac{298}{T}) - 1$, рассчитал его численные значения (табл. 3).

Таким образом, расчет энергии Гиббса реакции для температуры Т методом Улиха ведется по формуле (2.12). Если для данного вещества известна только изохорная теплоемкость C_v, то переход к изобарной теплоемкости C_P осуществляется по формуле Майера

$$C_p = C_v + R \qquad (2.15)$$

Таблица 1

Изменение энтальпии (ΔH^0_{298}), энтропии (ΔS^0_{298}) и теплоемкости при постоянном давлении ($\Delta C_{p\,298}$) некоторых элементов и химических соединений при стандартных условиях

Вещество	Состояние (Г-газообразное, КР- кристалличе-ское)	ΔH^0_{298}, кДж/моль	ΔS^0_{298}, Дж/моль*К	$\Delta C_{p\,298}$, Дж/моль*К
H	Г	0	14,60	20,79
H_2	Г	0	130,54	28,83
H_2O	Г	-241,83	188,72	23,36
HF	Г	-268,61	173,51	29,16
Ca	КР	0	41,63	36,75
CaO	КР	-633,87	39,75	49,30
$CaCO_3$	КР	-1206,87	92,97	90,84
$CaSiO_3$	КР	-1579,80	87,50	86,52
CaF_2	КР	-1214,00	66,87	67,03
CaS	КР	-482,40	56,48	58,37
C	КР	0	5,740	8,53
CO	Г	-10,5	197,40	29,15
CO_2	Г	-393,51	213,60	37,13
Fe	КР	0	27,15	25,23
Fe_2O	КР	-266,52	58,79	48,12
Fe_2O_3	КР	-822,15	89,95	132,34
FeS	КР	-95,81	60,79	64,52
Mn	КР	0	31,76	26,32
MnO	КР	-384,93	60,25	44,83
MnS	КР	-204,18	78,24	81,62
Si	КР	0	18,72	19,80
SiO_2	КР	-859,30	42,09	44,48
SiF_4	Г	-1548,00	281,60	73,37
Al	КР	0	28,32	26,74
Al_2O_3	КР	-1673,60	52,72	96,10
MgO	КР	-613,79	23,25	45,56
$MgCO_3$	КР	-1096,20	65,69	61,25
O_2	Г	0	205,03	29,36
OH	Г	-41,80	183,00	28,80
Ti	КР	0	30,54	29,43
TiO_2	КР	-943,49	50,21	54,80
Zr	КР	0	38,91	36,38
ZrO_2	КР	-1080,31	50,33	55,70
Na_2O	КР	-421,33	71,13	68,12
Na_2CO_3	КР	-1130,93	135,98	122,45
Cr_2O_3	КР	-1132,7	81,5	-
B_2O_3	КР	-1268,4	54,1	-
ZrO_2	КР	-1084,4	50,4	-

Таблица 2

Физические и термодинамические свойства некоторых карбидов и нитридов

Карбид	$T_{пл}$, К	$T_{кип}$, К	Упругость пара, Па	$-\Delta H^0_{298}$ кДж/моль	$-\Delta S^0_{298}$ кДж/моль·град
$Cr_{23}C_6$	1823	-	-	108,4	467,7
Cr_7C_3	1938	-	-	-168,5	-17,6
Cr_3C_2	2168	4073	0,003 при 2073 К	88,2	-2,6
Mo_2C	2673	-	-	17,6	-20,1
W_2C	3003	6273	-	29,4	-
WC	2993	6273	-	37,8	1,3
$A1_4C_3$	2373	-	-	196,1	-0,58
TiC	3420	4573	0,006 при 2173 К	183,9	12,4
ZrC	3803	5373	0,03 при 2673 К	200,3	8,8
HfC	4163	5673	0,0002 при 2173 К	309,5	-
V_2C	-	-	-	48,3	-2,1
VC	3083	4173	-	126,8	6,8
NbC	3753	4773	-	141,1	5,04
Ta_2C	3673	-	-	71,4	-
TaC	4153	5773	-	154,5	5,3
B_4C	2623	5340	-	57,9	4,1
SiC	3100	-	-	75,6	7,98
NbC	-	-	-	-	46,2
Mo_2N	-	-	133,3 при 602 К	69,7	-
W_2N	-	673	133,3 при 617 К	-	-
Cr_2N	1923	-	-	105,8	51,2
AlN	2673	2503	133,3 при 2173 К	320,8	90,5
ScN	2923	2923	133,3 при 2153 К	285,6	95,7
Th_3N_4	2373	2373	133,3 при 2674 К	1299,9	361,6
TiN	3478	3478	3,2 при 2241 К	338,1	96,1
ZrN	3253	3253	0,1 при 2466 К	345,2	.95,7
HfN	3255	3583	-	370,4	95,7
VN	2633	2593	-	252	87,7
Nb_2N	2693	2573	-	256,6	
NbN	2573	-	-	238,5	88,6
To_2N	2323	-	0,006 при 2073 R	271,7	-
TaN	3360	3360	133,3 при 2194 К	252	84,4
BN	3273	3273	-	-	-

Таблица 3

Численное значение *f*(*T*) в формуле Улиха

T, К	*f*	*T*, К	*F*
298	0	4000	1,6710
1800	0,9636	5000	1,8792
1900	1,0089	6000	2,0516
2000	1,0524	6500	2,1278
2100	1,0941	7000	2,1987
2200	1,1341	7500	2,2648
2500	1,1457	8000	2,2688
3000	1,4082		

3 Примеры решения практических задач сварочных процессов на основе расчетов изменения величины термодинамического потенциала

3.1 Определение направления прохождения реакций межфазного взаимодействия и вероятности образования химических соединений

Задача. Термодинамическим расчетом подтвердить уменьшение водородной пористости металла сварных швов при введении в зону сварки флюоритового концентрата и кремнезема.

Решение

Металлургический путь борьбы с пористостью от водорода заключается в связывании водорода в стойкие, нерастворимые в металле шва химические соединения, к которым относится фтористый водород HF. Введение флюоритового концентрата CaF_2 и кремнезема SiO_2 в покрытия электродов, шихту порошковых проволок и сварочные флюсы приводит к образованию в плавильном пространстве тетрафторида кремния, легко испаряющегося в газовую фазу:

$$2CaF_2 + SiO_2 \Leftrightarrow 2CaSiO_3 + SiF_4 \qquad (4.1)$$

При взаимодействии тетрафторида кремния с атомарным и молекулярным водородом по реакции:

$$SiF_4 + 2H_2 \Leftrightarrow Si + 4HF\uparrow \qquad (4.2)$$

образуется фтористый водород, дегазирующийся из зоны сварки. Проверим, идут ли реакции (4.1) и (4.2) в прямом направлении при температурах 1000, 2000, 3000, 4000 и 5000 К. Расчет изобарного потенциала реакций ведем по формуле (2.12) результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4

Температурная зависимость изобарного потенциала реакций (4.1) и (4.2)

Температура, К	ΔG_T^0, кДж/моль	
	Реакция (4.1)	Реакция (4.2)
298	240,9	422,9
1000	116,4	300,8
2000	-42,5	122,2
3000	-190,4	-592
4000	-331,1	-242,5
5000	-446,5	-427,1

Графическая интерпретация результатов расчетов представлена на рисунке 6.

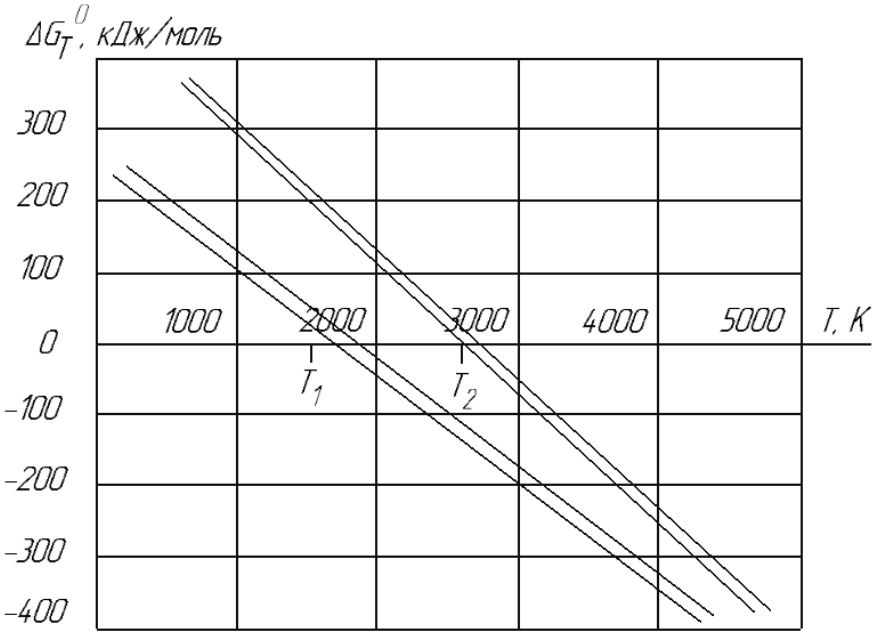


Рисунок 6 – Влияние температуры на изобарный потенциал реакций (4.1) и (4.2)

Выводы:

1) С увеличением температуры обе реакции идут более интенсивно, так как уменьшается их изобарный потенциал.
2) Тетрафторид кремния образуется при температурах выше 1800 К, а фтористый водород при температурах выше 2700 К.
3) До температуры T_2 интенсивнее идет обратная реакция (4.2), а с T_1 прямая (4.1), так как абсолютное значение прироста изобарного потенциала в этих случаях выше.
4) При температурах T_1 и T_2 наблюдается динамическое равновесие.

3.2 Расчет окислительно-восстановительных процессов в сварочной ванне

Задача. При сварке в окислительной атмосфере CO_2 с использованием проволок из низкоуглеродистой нелегированной стали наиболее вероятно окисление углерода. Образующаяся окись углерода нерастворима в металле сварочной ванны, что приводит к образованию в нем пор. Можно ли, применив для сварки проволоку из кремнемарганцовистой стали, к примеру, Св-08ГС (масс.%: C 0,1; Mn 1,7; Si 0,85; Fe 97,35) избежать образования пористости, связав кислород в оксиды?

Решение

Для раствора, которым является металл электродных капель и металл сварочной ванны, вероятность прохождения реакций его химических элементов с кислородом

$$2[Fe] + O_2 \Leftrightarrow 2(FeO); \quad (4.3)$$

$$2[C] + O_2 \Leftrightarrow 2(CO); \quad (4.4)$$

$$[Si] + O_2 \Leftrightarrow (SiO_2); \quad (4.5)$$

$$2[Mn] + O_2 \Leftrightarrow 2(MnO). \quad (4.6)$$

определяется значением химических потенциалов μ, вычисляемых по фор-

муле (1.6), а направление прохождения реакций можно определить по величине Δμ из выражения (1.10) согласно которому в общем виде можно записать:

$$\Delta\mu = 2\,\mu_{(MeO)} - 2\,\mu_{Me} - \mu_{O_2} =$$

$$= 2\mu^0_{MeO} + 2RT\ln(MeO) - \mu^0_{MeO} - 2RT\ln[Me] - \mu^0_{O_2} - RT\ln P_{O_2}. \qquad (4.7)$$

Если допустить, что газовая и шлаковая фазы на процесс окисления не оказывают влияния, то (MeO)=1 и $P_{O_2} = 1$, а уравнение (4.7) примет вид

$$\Delta\mu = 2\mu^0_{MeO} - 2\mu^0_{Me} - \mu^0_{O_2}\ 2RT\ln[Me]. \qquad (4.8)$$

В уравнении (4.8)

$$2\mu^0_{MeO} - 2\mu^0_{Me} - \mu^0_{O_2} = \Delta G^0_T. \qquad (4.9)$$

Учитывая (4.9) и значение универсальной газовой постоянной *R*, переходя к десятичным логарифмам уравнение (4.8) описываем в виде

$$\Delta\mu = \Delta G^0_T - 2*19{,}2\ T\lg[Me]. \qquad (4.10)$$

где ΔG^0_T – рассчитывается по уравнению (2.12). [Me] = (*N*) – концентрация элемента в мольных долях.

Следует учитывать, что для реакции (4.5) стехиометрический коэффициент 2 не нужен.

После вычисления lg(*N*) по формуле (1.7), подстановки табличных значений ΔH^0, ΔS^0, $\Delta\tilde{N}^0_{\delta}$ (таблицы 1) по формуле (4.10) вычисляем Δμ для каждой реакции (4.3)–(4.6).

В результате расчета получаем (кДж/моль)

$\Delta\mu_{3.3} = -288.27$; $\Delta\mu_{3.4} = -412{,}48$; $\Delta\mu_{3.5} = -440.54$; $\Delta\mu_{3.6} = -372.8$.

Выводы:

1. Использование проволоки Св-08ГС при сварке в CO_2 позволяет подавить

окисление углерода за счет большего сродства к кислороду у кремния.

2. Изменение химических потенциалов показывает, что при рассматриваемых условиях наименее вероятно прохождение реакции окисления железа, более вероятно окисление кремния.
3. Сродство элементов расплава к кислороду зависит от их концентрации, изменяя которую можно добиться преимущественного окисления того или иного элемента.

3.3 Контрольные вопросы и задания

3.3.1 Контрольные вопросы

1. Какова формулировка закона Генри, и в чем заключается его отличие от закона Рауля?
2. Какова трактовка закона Сивертса?
3. Как с помощью закона Гесса можно вычислить тепловой эффект химической реакции?
4. Какой физический смысл энтропии в отличие от теплоемкости вещества, имеющей ту же размерность?
5. Как изменяется энтропия по мере развития самопроизвольного необратимого процесса?
6. Какие термодинамические характеристические функции используют для расчетов физико-химических процессов, протекающих при сварке?
7. Как можно по изменению величин изотермных потенциалов химической реакции определить направление ее протекания?
8. Как можно определить химический потенциал вещества, находящегося в реальном растворе?
9. Что означает равенство химических потенциалов всех компонентов в

различных частях системы?

10. В чем состоит разница между химическим потенциалом и энергией Гиббса?
11. В чем заключается понятие активности компонентов в растворе?
12. Что называется равновесием химической реакции, и какой характеристикой равновесие определяется?
13. Как влияет давление и температура на константу равновесия?
14. Протекание какого процесса характеризует величина упругости диссоциации оксида?
15. Величины каких показателей надо сравнить, чтобы определить какая реакция будет протекать - окисления или восстановления?
16. От величины какого соотношения зависит величина максимальной работы химической реакции?

3.3.2 Задачи для решения на практических занятиях

Задача 1.

Найти тепловой эффект реакций раскисления металла сварочной ванны и определить наиболее эффективный раскислитель

$$3[FeO] + 2[Al] = (Al_2O_3) + 3[Fe];$$

$$2[FeO] + [Ti] = (TiO_2) + 2[Fe];$$

$$[FeO] + [Mn] = (MnO) + [Fe];$$

$$2[FeO] + [Si] = (SiO_2) + 2[Fe];$$

$$2[FeO] + [Zr] = (ZrO_2) + 2[Fe].$$

Задача 2.

Определить константу равновесия реакции, протекающей в газовой фазе, при сварке:

$$CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2$$

для температур1000, 2000, 3000, 4000, 5000 К. Построить график зависимо-

сти $К_р = f(Т)$ и проанализировать результаты.

Задача 3.

При температуре 930 К константа равновесия реакции образования водяного газа:

$$CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2$$

равна единице. Смесь, состоящая из 20% окиси углерода и 80% водяного пара, нагревается до 930 К. Определить состав смеси для условия равновесия системы.

Задача 4.

Будет ли в электродном покрытии протекать реакция соды: $Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2$,

если да, то какова максимальная работа реакции? Если нет, то при какой температуре эта реакция возможна?

Задача 5.

Определить величину степени термической диссоциации водорода в зоне сварки при Т= 4000 К, если при этих условиях константа равновесия равна $К_р = 2{,}76 \cdot 10^5$. Показать зависимость степени диссоциации водорода от давления, построив график α-lgP_0 в интервале давлений от 1 Н/м^2 до 10 Н/м^2.

Задача 6.

Подсчитать изменение изобарного потенциала реакций диссоциации применяющихся в сварочных материалах оксидов и солей FeO, MnO, SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, CaO, CaF_2, $CaSiO_3$, Na_2CO_3 при температурах 1000, 1500, 2000, 2500 К; вычислить упругость диссоциации этих соединений при таких же температурах и построить графики $\Delta G_T^0 = f(T)$ и $\lg P_{O_2} = f(T)$. Сделать выводы по результатам работы.

Задача 7. Подсчитать изменение изобарного потенциала и упругости диссоциации газообразующих компонентов покрытий электродов и сварочных флюсов при температурах 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600 К и про-

текающих по реакциям:

$CaCO_3=CaO+CO_2$; $MgCO_3=MgO+CO_2$.

↓ ↓

$CO+\frac{1}{2}O_2$ $Co+\frac{1}{2}O_2$

Построить графики $\Delta G_T^0 = f(T)$ и $\lg P_{O_2} = f(T)$. Сделать выводы по результатам работы.

Задача 8.

Термодинамическим расчетом определить, в какой области реакционной зоны при дуговой сварке самозащитой порошковой проволокой протекают реакции образования фтористого водорода:

$$2Na_2SiF_6 + 3SiO_2 \Leftrightarrow 2Na_2SiO_3 + 3SiF_4;$$

$$3SiF_4 + 6H_2O \Leftrightarrow 3SiO_2 + 12HF.$$

Построить графики зависимости характеристических функций от температуры и сделать выводы по результатам работы.

Задача 8.

При какой температуре возможно протекание реакции науглероживания металла сварочной ванны:

$$2[Al] + 3CO \Leftrightarrow (Al_2O_3) + 3[C]$$

при введении в нее активного раскислителя алюминия?

Задача 9. Рассчитать, в какой области реакционной зоны при дуговой сварке в CO_2, исходя из реакции диссоциации двуокиси углерода:

$$CO_2 \Leftrightarrow CO + 1/2\, O_2,$$

будет наиболее высокое содержание кислорода?

4 СЕМЕСТРОВАЯ РАБОТА

4.1 Цель работы

Развить и закрепить полученные знания в области физико-химических и металлургических процессов, протекающих при различных методах и способах сварки плавлением на основе анализа современных источников научно-технической информации.

4.2 Примерное содержание семестровой работы

2.1. Объем работы: 15…20 стр., формат листа А4, кегль 14, межстрочный интервал 1,5, рисунки, таблицы, графики, библиографический список.

2.2. Электрофизика рассматриваемого способа сварки или наплавки и топология теплового поля в реакционной зоне.

2.3. Физико-химические и металлургические процессы, протекающие при сварке или наплавке с использованием изучаемой технологии.

2.3.1. Металлургические процессы, протекающие при плавлении и переносе металла.

2.3.2. Взаимодействие металлической, шлаковой и газовой фаз на стадии сварочной ванны. Окислительно-восстановительные реакции. Реакции рафинирования металла. Особенности легирования наплавленного металла.

2.4. Выводы и заключение.

2.5. Список использованной литературы.

Защита семестровой работы происходит в результате публичного доклада и его обсуждения на семинаре.

4.3 Примерные темы семестровых работ:

1. Анализ современных способов испытания сварных соединений на склонность к образованию горячих трещин.

2. Анализ современных способов испытания сварных соединений на склонность к образованию холодных трещин.

3. Кинетика образования газовых пор в сварных швах и способы предотвращения их образования.

4.Анализ процессов выделения газов при сварке в атмосфере углекислого газа.

5. Современное теоретическое обоснование образования горячих и холодных трещин в металле сварных швов и ЗТВ.

6. Физико-химические процессы взаимодействия газов с металлом, протекающие при сварке плавлением и их критический анализ.

7. Металлургические особенности дуговой сварки сталей под флюсом.

8. Металлургические особенности дуговой сварки сталей в инертных газах и их смесях с активными газами.

9. Металлургические особенности дуговой сварки сталей порошковыми проволоками в атмосфере защитных газов и – в самозащитном варианте.

10. Металлургические процессы, протекающие при дуговой сварке покрытыми электродами основного и рутилового типов.

11. Физикохимия процесса электрошлаковой сварки.

5 ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Лабораторная работа № 1

Металлургические основы газошлаковой защиты при сварке под флюсом

1 Цель работы

Изучить окислительно-восстановительные реакции, протекающие на границе металл-шлак. Исследовать закономерности перехода кремния и марганца в сварной шов из электродной проволоки и флюсов различных составов.

2 Содержание работы

Применяя изложенный в работе метод, следует изучить основные термодинамические закономерности окислительно-восстановительных процессов, протекающих на границе металл-шлак. Изучить эмпирический метод расчета равновесий окислительно-восстановительных реакций. Усвоить методику определения коэффициента химической активности сварочных флюсов и научиться выбирать по его величине промышленные марки флюсов, пригодных для сварки сталей определенного химического состава.

Выполнить однопроходную сварку под флюсом стальных пластин. В качестве сварочных материалов следует выбирать различные сочетания сварочных проволок и флюсов. Следует рассмотреть два варианта легирования металла сварного шва. В одном – необходимо обеспечить легирование металла путем преимущественного перехода в сварной шов компонентов из электродной проволоки, а в другом – активную роль в легировании сварочной ванны должен выполнять сварочный шлак. Участие компонен-

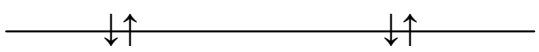
тов электродной проволоки в легировании наплавленного металла, в этом случае, должно быть минимальным. На основе анализа экспериментальных данных сделать выводы о количественных пределах перехода в наплавленный металл легирующих элементов из электродной проволоки и флюса.

3 Теоретическая часть

3.1 Окислительно-восстановительные реакции

В процессе сварки на межфазной границе металл-шлак протекают окислительно-восстановительные реакции. Важное значение в металлургических процессах при сварке сталей имеют реакции окисления легирующих элементов и их восстановления из оксидов шлака. Наиболее активно протекают кремне- и марганцевосстановительные процессы. Гетерогенное равновесие между шлаком, содержащим *MnO,* и сталью, содержащий марганец, можно представить в виде схемы:

шлак: (MnO) (FeO)



металл: $(MnO)+Fe \leftrightarrow [Mn]+(FeO)$

где в круглых скобках вещества, находящиеся в шлаках, а в квадратных скобках – в металле.

Константа равновесия гетерогенной реакции $(MnO)+Fe \leftrightarrow [Mn]+(FeO)$

$$K_1 = \frac{a_{Mn} \cdot a_{FeO}}{a_{MnO} \cdot a_{Fe}}, \qquad (1)$$

где a_{Mn}, a_{Fe}, a_{FeO}, a_{MnO} – активности веществ, участвующих в реакции.

В данном случае активности веществ могут быть заменены их массовыми долями в металле $[Mn]$, $[Fe] \approx 1$ и шлаке – (FeO), (MnO)

$$K_{Mn} = \frac{[\%Mn]\cdot(\%FeO)}{(\%MnO)} = f(T)$$

откуда

$$[\%Mn] = K_{Mn}\frac{(\%MnO)}{(\%FeO)}, \qquad (2)$$

где [%*Mn*] – содержание марганца в шве, масс.%.

Так как активности веществ в шлаках зависят от состава и химических свойств шлака, то замена активностей веществ на их массовые доли приводит к необходимости раздельного определения константы равновесия для кислых (основность $B<1$) и основных шлаков ($B>1$). Зависимости констант равновесия от состава и температуры шлаков можно определить из следующих уравнений:

для кислых шлаков

$$\lg k_{Mn} = \lg\frac{[\%Mn]\cdot(\%FeO)}{(\%MnO)} = -\frac{5550}{T} + 1.865, \qquad (3)$$

для основных шлаков

$$\lg k_{Mn} = \lg\frac{[\%Mn]\cdot(\%FeO)}{(\%MnO)} = -\frac{5550}{T} + 2.338 \qquad (4)$$

Просчитывая уравнения для Т=2000 К и отношения (%*MnO*)/(%*FeO*)=1, получаем, что для кислых шлаков [%*Mn*] = 0,123, а для основных - [%*Mn*] = 0,365, т. е. в 3 раза больше.

С повышением температуры [%*Mn*] в металле растет, т. к. реакция его восстановления эндотермическая. Марганец, перешедший из шлака в металл в высокотемпературной зоне, при переходе в зону низких температур начинает вновь окисляться, действуя как раскислитель.

Аналогично для реакции восстановления кремния $(SiO_2)+2[Fe]\rightarrow 2(FeO)+[Si]$ получим:

$$K_{Si} = \frac{[\%Si]\cdot(\%FeO)^2}{(SiO_2)} = f(T),$$

$$[\%Si] = K_{Si}\frac{(\%SiO_2)}{(\%FeO)^2} \qquad (5)$$

Таким образом, переход кремния в металл [%*Si*] увеличивается с ростом содержания SiO_2 в составе шлака (кислые шлаки), уменьшается при накоплении *FeO* в шлаке (шлак окисленный), а также увеличивается с повышением температуры. Следует учитывать, склонность SiO_2 к образованию сложных ионных комплексов в шпаке требует более тщательного учета свойств и состава шлака для определения константы равновесия.

Аналогично реакции марганца для кислых шлаков (основность $B< 1$)

$$\lg k_{Si} = \lg \frac{[\%Si]\cdot(\%FeO)^2}{(\%SiO_2)} = -\frac{26050}{T} + 9.5 \qquad (6)$$

Переход из шлака в металл других компонентов (*Al* из Al_2O_3, *Ti* из TiO_2 и др.) в заметных количествах маловероятен. Поэтому частичная замена в шлаках SiO_2 и *MnO* на более стойкие оксиды *CaO, MgO,* TiO_2, Al_2O_3 снижает металлургическую активность флюсов.

3.2 Особенности металлургических процессов при дуговой сварке под плавленными флюсами

При дуговой сварке под плавленым флюсом следует различать *высокотемпературную* зону (2100-2300 °С), в которую входят плавящийся торец электрода, капли электродного металла и передняя часть сварочной ванны, и *низкотемпературную* зону (1600-1800 °С) – хвостовая часть сварочной ванны.

В высокотемпературной зоне интенсивно развиваются эндотермические реакции, приводящие к легированию и одновременно к окислению металла сварочной ванны компонентами шлака:

$$Fe + (MnO) \rightarrow [Mn] + [FeO], \qquad (7)$$

$$2Fe + (SiO_2) \rightarrow [Si] + 2[FeO]. \qquad (8)$$

В этой же зоне происходит окисление углерода стали

$$[FeO] + [C] \leftrightarrow Fe + CO \qquad (9)$$

и восстановление кремния марганцем

$$2[Mn]+(SiO_2)\rightarrow[Si]+2(MnO) \qquad (10)$$

Так, например, химический состав металла проволоки Св-08 при сварке под флюсом АН-348А изменяется:

электродный металл, масс. %: *Si* = 0,01; *Mn* = 0,52;

капля на торце электрода, масс. %: *Si* = 0,15 %; *Mn* = 0,63.

В низкотемпературной зоне проходят процессы раскисления металла сварочной ванны, т.е. реакции (7) и (8) меняют свое направление.

Содержание марганца в металле сварного шва будет определяться количеством оксида марганца (*MnO*) во флюсе (рис. 1). При высоком содержании (*MnO*) во флюсе содержание марганца в металле шва будет увеличиваться относительно его исходного количества в основных и электродных материалах, и наоборот. Аналогично, с увеличением содержания (SiO_2) во флюсе растет количество кремния в металле шва (рис. 2)

Следует учесть, что интенсивное перемешивание шлака с металлом приводит к извлечению значительной части *FeO* в шлаковую среду: $[FeO]\rightarrow(FeO)$

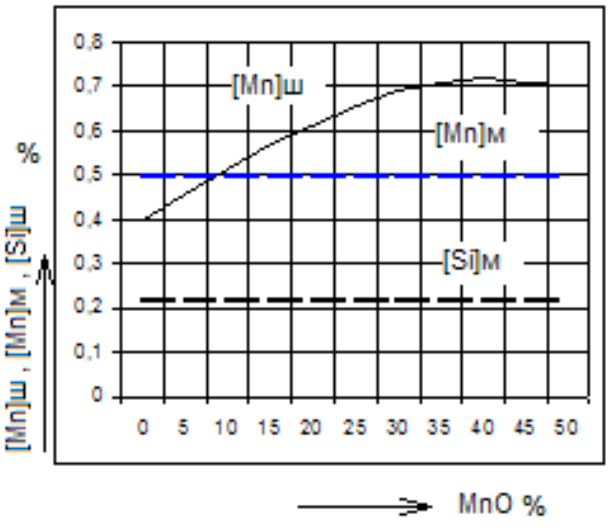


Рисунок 1 – Содержание марганца в металле шва $[Mn]_ш$ в зависимости от содержания (*MnO*) во флюсе: $[Mn]_м$ и $[Si]_м$ - исходные концентрации марганца и кремния.

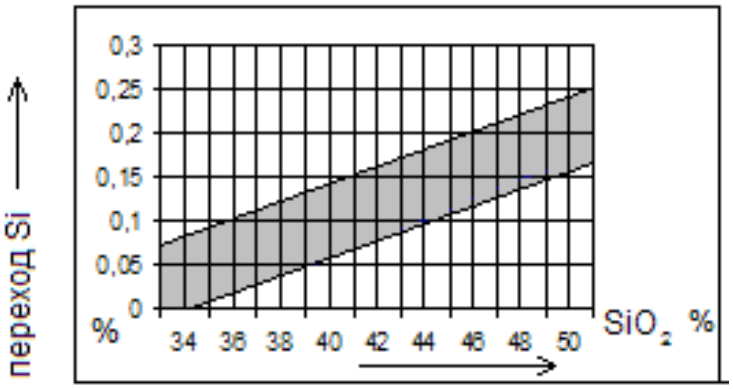


Рисунок 2 – Увеличение содержания кремния в металле шва в зависимости от содержания (SiO_2) во флюсе.

3.3 Удаление шлаками серы и фосфора из металла при сварке

В любом металле или сплаве сера – вредная примесь, резко увеличивающая склонность металлов к образованию горячих трещин и снижающая его технологическую прочность. Десульфурация (удаление серы) хорошо обеспечивается при использовании восстановительных (низкое содержание FeO) и основных шлаков ($B > 1$) в соответствии с уравнением реакции:

шлак: $(FeS) + (CaO) \leftrightarrow (CaS) + (FeO)$

металл: $[FeS]$ $[FeO]$

При достаточном содержании марганца в металле он связывает серу в более тугоплавкий, в сравнении с сульфидом железа FeS, сульфид марганца MnS по реакции:

$$[FeS] + [Mn] \leftrightarrow [MnS] + Fe \qquad (11)$$

Удаление фосфора из металла сварочной ванны возможно при наличии шлаков окислительного типа с высоким содержанием FeO по следующей реакции:

$$2[Fe_3P] + 5[FeO] \leftrightarrow P_2O_5 + 11Fe \qquad (12)$$

Кислотный оксид фосфора будет поглощаться шлаком по реакции:

$$2P_2O_5 + CaO \leftrightarrow Ca(PO_3)_2 \qquad (13)$$

Таким образом, окислительные шлаки основного типа обеспечивают снижение содержания фосфора в металле шва, увеличивая его устойчивость к горячим и холодным трещинам. Разумеется, содержание серы и фосфора в исходных материалах необходимо строго ограничивать.

3.4 Химическая активность флюсов

Для оценки химической активности сварочных флюсов и шлаков используют понятие суммарного количества кислорода, участвующего в окислительно-восстановительных реакциях на границе металл-шлак. С учетом того обстоятельства, что химическая активность $A_ф$ кислых оксидов определяется как $A_{фк} = (R_2O_5+RO_2)/100B$, а основных оксидов $A_{фо} = (R_2O+RO)$ B/100, суммарную химическую активность флюса можно записать в виде:

$$A_ф = \frac{(SiO_2) + 0{,}5(TiO_2) + 0{,}4(Al_2O_3 + ZrO_2) + 0{,}42B^2(MnO)}{100 \cdot B}, \qquad (14)$$

где RO_2, R_2O_5, – обобщенная запись содержания кислых оксидов (SiO_2, TiO_2, P_2O_5 и др.);

RO, R_2O – то же для основных оксидов (CaO, MgO, MnO, FeO, BaO, K_2O и др.);

(SiO_2), (TiO_2) и т.д. – содержание компонентов во флюсе или шлаке, масс. %;

B – основность флюса.

Основность флюса вычисляют по уравнению:

$$B = \frac{0{,}018CaO + 0{,}015MgO + 0{,}006CaF_2 + 0{,}014(K_2O + Na_2O) + 0{,}007(MnO + FeO)}{0{,}017SiO_2 + 0{,}005(Al_2O_3 + TiO_2 + ZrO_2)} \qquad (15)$$

Основность сварочных флюсов колеблется от 0,6 до 2.

Корреляционная зависимость суммарного содержание кислорода в наплавленном металле от коэффициента относительной химической ак-

тивности флюса, найденная на основе экспериментальных данных, представлена на рис. 3. В зависимости от режима сварки угол наклона прямой к оси абсцисс будет изменяться. При использовании невысоких значений сварочных токов и повышенных напряжений на дуге он будет больше, а на форсированных режимах с максимальными токами – меньше. Отсюда следует, что коэффициент относительной химической активности флюса, изменяясь от 0 до 1, достаточно полно для практических целей характеризует окислительную способность флюса. Он дает возможность расположить по нисходящей активности флюсов, применяющихся в промышленности.

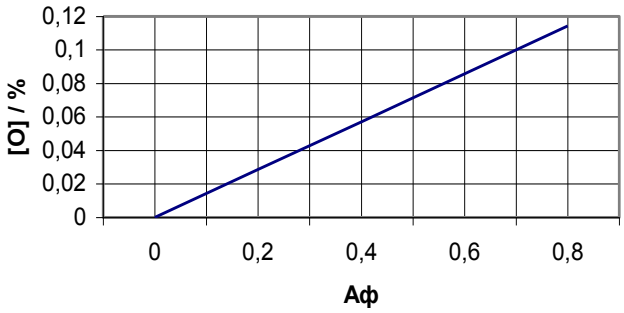


Рисунок 3 – Содержание кислорода в наплавленном металле в зависимости от коэффициента химической активности флюса при сварке углеродистых и низколегированных сталей.

В соответствии с этим, кремнемарганцевые флюсы можно классифицировать по следующим группам:

высокоактивные $A_ф > 0,6$ (ОСЦ-45, АН-348, ФЦ-6 и др.)

активные $A_ф = 0,6…0,3$ (АН-42, АН-26 и др.)

малоактивные $A_ф = 0,3…0,1$ (АН-20, АН-22, ФЦЛ-1 и др.)

пассивные $A_ф < 0,1$.

Для сварки легированных сталей, содержащих легкоокисляющиеся компоненты, используют флюсы с минимальной окислительной способностью – малоактивные и пассивные.

При сварке под активными флюсами в металле шва значительно увеличивается содержание кислорода, связанного в продуктах раскисления

(SiO_2, MnO и др). Неметаллические продукты раскисления внутреннего (эндогенного) происхождения являются концентраторами напряжений, что оказывает большое влияние на механические свойства металла шва: снижаются пределы прочности и текучести, относительное удлинение и ударная вязкость. Причем наиболее заметно снижается ударная вязкость металла. С увеличением содержания кислорода в стали также уменьшается стойкость против коррозии, усиливается рост зерна при нагреве, обнаруживается склонность к старению. При содержании кислорода более 0,08 % возможно увеличение склонности швов к разрушению при отрицательных и повышенных температурах.

Степень влияния содержания неметаллических включений на механические свойства сталей различных групп неодинаковая. При сварке *низкоуглеродистой* стали увеличение количества кислорода вплоть до 0,07% в виде неметаллических оксидных включений совместно с сульфидными и фосфидными включениями незначительно влияет на механические свойства металла шва. Это объясняется высоким запасом пластичности матрицы этой стали. Исключением являются конструкции, предназначенные для работы в условиях отрицательных температур, например, на северных территориях. В этом случае требования к чистоте сварных швов по содержанию неметаллических включений резко ужесточаются.

По сравнению с низкоуглеродистыми *низко- и среднелегированные* стали более чувствительны к общему количеству кислорода, причем эта чувствительность возрастает пропорционально суммарному количеству легирующих добавок, от которого зависит запас пластичности металла шва. Если учесть, что действие легирующих элементов подчиняется закону аддитивности (суммированию воздействий), можно установить коэффициент влияния каждого элемента на пластичность металла в сопоставлении, например, с действием углерода, который наиболее сильно влияет на эту характеристику. Эквивалентное содержание углерода в стали можно вы-

числить по формуле:

$$C_{ЭКВ} = C + \frac{Mn}{4} + \frac{Si}{3} + \frac{Cr}{10} + \frac{Ni}{16} + \frac{Mo}{18} + \frac{Cu}{6} + \frac{Ti}{2}\ , \qquad (16)$$

где *C*, *Mn* и др. – содержание соответствующего элемента в металле, масс. %.

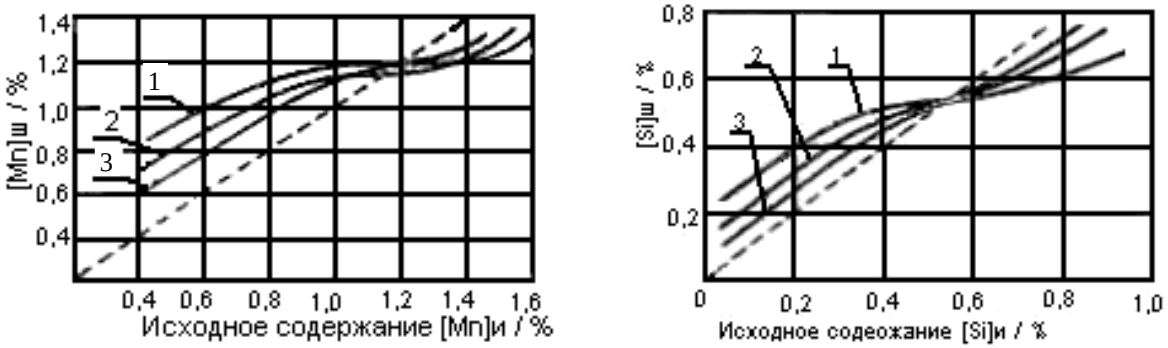
Оптимальное для низко- и среднелегированных сталей содержание кислорода в металле швов находится преимущественно в пределах 0,02-0,03%.

Швы, выполненные на *аустенитно-ферритных* сталях, менее чувствительны к общему содержании кислорода по сравнению с низко- и среднеуглеродистыми сталями. Пластичность и ударная вязкость аустенитных швов уменьшается пропорционально возрастанию в них содержания кислорода, поэтому следует стремиться к ограничению его количества в металле в пределах 0,05-0,06 % при уровне ферритной фазы в структуре шва не менее 2% во избежание образования горячих трещин. Наличие в аустенитно-ферритных швах значительных количеств высоко активных элементов, таких как хром, титан, ванадий, приводит к более активному развитию окислительно-восстановительных реакций по сравнению с процессами, протекающими при сварке низкоуглеродистой стали. Следовательно, для получения металла, содержащего одинаковое количество кислорода при сварке аустенитно-ферритных сталей, флюс должен быть менее активным, чем при сварке низкоуглеродистых сталей.

Сварка под керамическими флюсами позволяет легировать и раскислять металл сварочной ванны в более широких пределах, чем при использовании плавленых флюсов. Это объясняется наличием в составе керамических флюсов порошков ферросплавов и чистых металлов.

Значения параметров режима сварки также оказывает существенное влияние на развитие металлургических процессов при сварке под флюсом. Из главных параметров режима сварки (напряжение на дуге $U_Д$, сила тока $I_{СВ}$ и скорость сварки $V_{СВ}$) наибольшее влияние оказывает напряжение на

дуге. Увеличение напряжения $U_Д$ связано с увеличением длины дуги, что увеличивает объем высокотемпературной реакционной зоны, в которой наиболее интенсивно протекают окислительно-восстановительные процессы. Перегрев капель электродного металла, проходящих через дуговой промежуток, способствует увеличению перехода марганца и кремния из шлака в металл (рис. 5, 6). Переход этих элементов в металл шва ограничен для марганца примерно 1,2 %, а для кремния – 0,55 %. Это связано с тем, что активность этих элементов к кислороду с увеличением их содержания в металлическом расплаве растет и они окисляются.



а б

Рисунок 5 – Содержание марганца $[Mn]_ш$ (а) и кремния $[Si]_ш$ (б) в металле шва в зависимости от их исходного количества $[Mn]_и$ и $[Si]_и$: 1 - $U_Д$ = 51 В; 2 - $U_Д$ = 43 В; 3 - $U_Д$ = 34 В.

Увеличение сварочного тока $I_{СВ}$ приводит к уменьшению коэффициента эффективности массообмена β, оцениваемого отношением массы флюса $m_Ф$, реально участвующего в массообмене, к массе расплавленного металла $m_Ф$:

$$\beta = m_Ф/m_М \qquad (17)$$

В результате уменьшается переход легирующих элементов в металл шва.

С уменьшением диаметра электродной проволоки размер капель электродного металла уменьшается и площадь контакта металл-шлак увеличивается, при этом переход кремния, марганца и кислорода в металл шва возрастает.

4 Методика проведения работы

4.1 Оборудование и материалы

1) Сварочный трактор для сварки под флюсом.

2) Пластины из стали ВСт3кп.

3) Флюсы АН-348А, АН-22.

4) Сварочные проволоки Св-08А, Св-08Г2С, Св-10ГА.

5) Молоток, зачистная щетка.

5) Шлифовальная машина с отрезным кругом.

6) Набор шлифовальной бумаги, химический реактив для травления.

4.2 Последовательность выполнения работы

1. Сварить встык пластины из стали ВСт3кп проволоками Св-08А и Св-08Г2С под флюсами АН-348А и АН-22 (вариант сварки задается преподавателем из таблицы 1).

2. Очистить сварной шов от шлаковой корки. Вырезать образцы сварного соединения для изготовления макрошлифов.

3. Используя шлифовальную бумагу выровнять поверхность поперечного среза сварного соединения и протравить его с целью выявления линии сплавления с основным металлом.

4. На макрошлифе сварного шва с помощью кальки и масштабно-координатной (миллиметровой) бумаги очертить и вычислить площади наплавленного и проплавленного основного металлов. Вычислить n, m – доли участия электродного и основного металла в образовании сварного шва.

5. Рассчитать содержание марганца в металле шва при сварке по одному из вариантов (таблица 1).

Содержание какого-либо элемента $[Me]_{ш}$ в металле шва может быть рассчитано по уравнению:

$$[Me]_{ШВ} = \frac{n[Me]_{Э} + m[Me]_{ОМ} + \beta(Me)_{Ф}}{1+\beta L}\ , \qquad (18)$$

где $[Me]_{ШВ}, [Me]_{Э}, [Me]_{ОМ}, (Me)_{Ф}$ - содержание (масс. %) определяемого элемента соответственно в металле шва, электродном, основном металле и элемента, переходящего в металл из флюса;

n, m – доли участия (объемные доли) электродного и основного металла в образовании сварного шва;

L – коэффициент распределения химического элемента или соединения между металлом шва и шлаком, например, $L = \frac{[FeO]}{(FeO)} = f(T)$;

β – коэффициент эффективности массообмена, $\beta = \frac{m_{ф}}{m_{м}}$,

где $m_{ф}, m_{м}$ - массы расплавленного флюса и металла, приходящегося на единицу длины сварного шва.

Для приближенных расчетов уравнение (18) может быть упрощено. Рассмотрим переход марганца из шлака в металл по гетерогенной реакции

$(MnO) + Fe \leftrightarrow (FeO) + [Mn]$

Как показано ранее, константа равновесия этой реакции для кислых шлаков и ее зависимость от температуры может быть представлена в виде уравнения

$$\lg k_{Mn} = \lg \frac{[\%Mn](\%FeO)}{(\%MnO)} = -\frac{5550}{T} + 1.865 \qquad (19)$$

Из этого уравнения для заданной температуры и известного состава флюса (%FeO) и (%MnO) определяют количество марганца, перешедшего из флюса в металл, т. е. [%Mn] = $(Mn)_{ф}$.

Так как произведение βL для данных реакций значительно меньше единицы, то полагаем $1+ \beta L \approx 1$

Уравнение (18) примет вид:

$$[Me]_{ШВ} = n[Me]_{Э} + m[Me]_{ОМ} + \beta(Me)_{Ф} \quad (20)$$

6. По формулам (14) и (15) рассчитать основность и химическую активность флюса, использованного при сварке. Сделать вывод о возможных областях применения данной марки флюса.

Таблица 1

Варианты	Электродные	Основной	Флюс	*T*, К	β	*n, m*
1	Св-08А	ВСт3кп	АН-348	1800	0,3	Определить по макрошлифу образца
2	Св-08Г2С	ВСт3кп	АН-348	2000	0,4	
3	Св-08Г2С	ВСт3кп	АН-22	2500	0,5	

Таблица 2

Химический состав сварочных проволок, масс. %

Марка проволоки	C не	Mn	Si	Cr	Ni	S	P	Al
			не более					
Св–08	0,1	0,35-	0,03	0,15	0,3	0,04	0,04	0,01
Св–08А	0,1	0,35 -	0,03	0,12	0,25	0,03	0,03	0,01
Св–08АА	0,1	0,35 -	0,03	0,1	0,25	0,02	0,02	0,01
Св–08Г2С	0,1	0,8 - 1,1	0,03	0,1	0,25	0,025	0,03	-
Св–10ГА	0,12	1,1 - 1,4	0,06	0,2	0,3	0,025	0,03	-
Св–10Г2С	0,12	1,5 - 1,9	0,06	0,2	0,3	0,03	0,03	-

Таблица 3

Химический состав стали ВСт3кп, масс. %

Марка стали	C	Mn	Si	Cr	Ni	S	P	Cu
			не более					
ВСт3кп	0.14 - 0.22	0.4 - 0.65	0.07	0.3	0,3	0,05	0,04	0,3

Таблица 4

Компонентный состав сварочных флюсов, масс. %

Марка флюса	SiO_2	MnO	CaO	MgO	Al_2O_3	Na_2O, K_2O	CaF_2	Fe_2O_3 не более
АН-348А	41-44	34-38	6,5	5-7,5	4,5	-	4-5,5	2

АН-22	18-21,5	7-9	12-15	11,5-15	19-23	1-2	20-24	1

5 Контрольные вопросы

1) Что такое кремне- и марганцевосстановительные процессы? Нарисуйте схематичные изображения этих химических процессов.
2) Как влияет температура реакционной зоны на направление прохождения окислительно-восстановительных реакций в ней?
3) Как зависит содержание марганца и кремния в наплавленном металле от содержания MnO, SiO_2 в шлаке?
4) Какие компоненты шлаковой системы способствуют удалению серы и фосфора из сварочной ванны?
5) Что понимают под активностью шлака? Как определить основность флюса? Какая связь между составом шлака, его активностью и содержанием кислорода в металле сварного шва?
6) Как влияет количество оксидных включений в металле сварного шва на его механические свойства при сварке сталей различной степени легирования?
7) Какова связь между металлургической активностью флюса и возможностью его использования для сварки сталей различных групп?
8) Как зависит интенсивность металлургических процессов от параметров режима сварки?

Лабораторная работа № 2

Изучение экспериментальных и расчетных методов оценки склонности металла сварных соединений к образованию горячих и холодных трещин

1 Цель работы

Изучить природу образования горячих и холодных трещин. Научиться оценивать с помощью экспериментальных методик и расчетных критериев склонность металла сварных соединений к образованию горячих и холодных трещин.

2 Содержание работы

2.1. Изучить основы теории образования трещин.

2.2. Изучить экспериментальные и расчетные методики оценки склонности наплавленного металла к образованию трещин.

2.3. Для заданного химического состава наплавленного металла сделать аналитический анализ вероятности образования холодных трещин от повторного нагрева.

2.4. Для заданного типа наплавленной металлической конструкции обосновать и выбрать оптимальную методику испытаний на склонность к образованию горячих и холодных трещин, а также и трещин от повторного нагрева.

3 Теоретическая часть

3.1 Природа образования горячих трещин

Горячие или кристаллизационные трещины – это макро- и/или микроскопические несплошности, имеющие характер надреза и зарождающиеся в процессе первичной кристаллизации наплавленного металла.

В зависимости от ориентации по отношению к оси наплавленного металла, определяемой направлением вектора скорости наплавки, горячие трещины могут быть продольными или поперечными (рис. 1). Такое расположение трещин определяется характером напряжений, возникающих при неравномерном нагреве и остывании массивного изделия при наплавке.

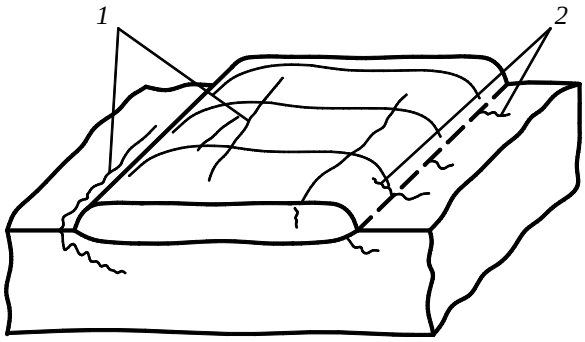
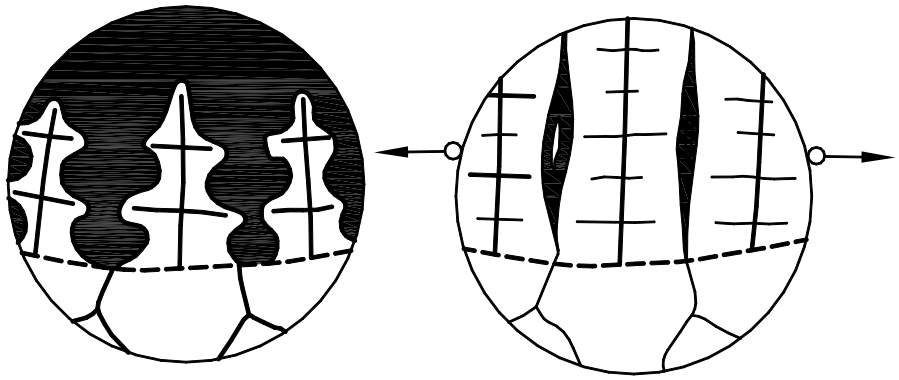


Рисунок 1 – Топография кристаллизационных трещин при ЭШН лентами: 1, 2 – продольные и поперечные трещины, соответственно.

Кристаллизация металла проходит через несколько состояний от жидкого до твердого. Промежуточная стадия твердожидкого состояния соответствует нижней части температурного интервала кристаллизации, ограниченного с одной стороны температурой, при которой в жидкости возникает остов твердой фазы, а с другой температурой солидуса (при замедленных скоростях охлаждения). В этом интервале, называемом также температурным интервалом хрупкости (ТИХ) для кристаллизующегося металла характерно резкое снижение пластичности по сравнению с пла-

стичностью затвердевшего металла.

В жидком состоянии металл имеет большое количество вакансий и малую подвижность атомов, поэтому сопротивление его сдвиговым деформациям невелик. При большом объеме жидкой фазы, когда перемещение ее в каналах между кристаллитами неограниченно частицы твердой фазы не ограничены в перемещении и двухфазный металл обладает высокой пластичностью (рис. 2, а). По мере снижения температуры и соотношения объемов твердой и жидкой фаз пластичность уменьшается и циркуляция жидкости в междендритных промежутках может полностью прекратиться. Сварочная ванна на этом этапе кристаллизации переходит из жидко-твердого в твердожидкое состояние, характеризующееся непрерывно утончением межкристаллитных прослоек (рис. 3.2, б).



а б

Рисунок 2 – Схема первичной кристаллизации наплавленного металла: жидко-твердое состояние (а); твердожидкое состояние с возникновением трещин (б).

В результате неравномерного нагрева и охлаждения наплавляемого металла возникают растягивающие напряжения, которые вызывают упругопластическое деформирование металла, причем интенсивность его нарастания увеличивается со снижением температуры. Если в период, когда металл находится в ТИХ растягивающие усилия будут достаточны, чтобы сместить соседние кристаллы один относительно другого, а образо-

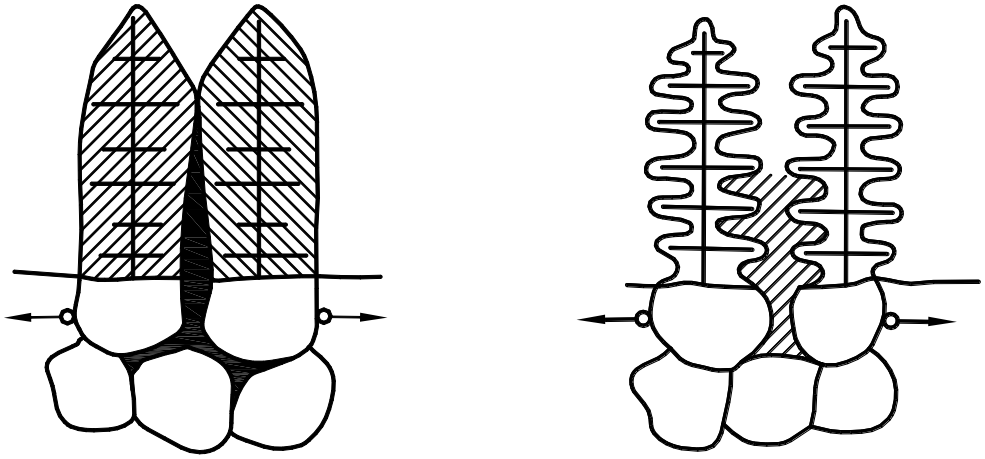
вавшийся зазор уже не будет заполнен жидкостью, образуется несплошность – горячая трещина. В процессе наплавки растягивающие усилия не сразу достигают величины, способной вызвать перемещение соседних кристаллитов, поэтому если к моменту, когда растягивающие усилия возрастут до опасных значений, кристаллиты успеют сомкнуться во многих местах, а межкристаллитная жидкость будет разобщена на участки небольшой протяженности или успеет полностью затвердеть, трещины не возникнут.

Горячие трещины могут образовываться не только в наплавленном металле, но и в околошовной зоне. Околошовные трещины могут служить очагом для трещин, возникающих а наплавленном металле, а также могут появляться в виде продолжения трещин, зародившихся в наплавленном металле.

Этот вид дефектов отличается от обычно наблюдаемых горячих трещин тем, что они образуются по границам зерен в участках вблизи границы сплавления, которые нагреваются до температуры ликвидуса-солидуса. Вследствие развития высокотемпературной химической неоднородности, вызванной перераспределением элементов, обладающих способностью ускоренно диффундировать по границам зерен и действия растягивающих усилий микроскопические сульфидные включения проникая между соседними зернами основного металла являются очагом трещины (рис. 3.3, а). Если же жидкости достаточно, чтобы заполнить зазоры между зернами, то в этом случае наплавляемый металл, проникший вглубь основного металла, затвердевает, не создавая несплошности между соседними зернами (рис. 3, б).

Горячие трещины могут выходить или не выходить на поверхность наплавленного металла. Трещины, выходящие на поверхность металла, легко обнаруживаются при визуальном осмотре и методами магнитной или цветной дефектоскопии. Трещины, расположенные внутри наплавленного

металла, могут обнаруживаться просвечиванием рентгеновскими или гамма-лучами, зондированием ультразвуком, а при разрушении детали они идентифицируются при исследовании поверхности излома или в результате исследования макро- и микрошлифам.



а б

Рисунок 3 – Схемы околошовных горячих трещин: щель между зернами не заполнена жидкостью (а), залечена легкоплавкой жидкостью (б).

При электрошлаковых процессах трещины образуются обычно в центре наплавленного слоя и не выходят на его поверхность. Поверхность разлома трещины имеет в этом случае серо-белый цвет из-за отсутствия окисляющего действия воздуха на металл.

В зависимости от типа наплавленного металла, способа наплавки, его параметров, а также жесткости наплавленной конструкции результирующая деформация кристаллизующегося расплава сварочной ванны может быть различной. Это определяет необходимость оценки склонности к образованию ГТ в каждом конкретном случае наплавки деталей ответственного назначения, особенно изготавливаемых из легированных сталей и сплавов.

3.2 Методы испытания металла сварных швов на склонность к образованию горячих трещин

Сопротивляемость наплавленного металла возникновению ГТ определяют пробами, основанными на оценке влияния одного пли нескольких факторов величин ТИХ и пластической деформации, которую испытывает металл в ТИХ, темпа деформации. Эти пробы разделяются на следующие группы:

1) испытания на жестких пробах (образцах с естественной жесткостью);

2) испытания с воздействием принудительной жесткости (с внешней нагрузкой на образец).

В зависимости от способа нагрева и цикла наплавки различают:

1) испытания с реальным циклом наплавки;

2) испытания с имитированным циклом наплавки, когда испытуемый образец нагревается проходящим током с имитацией термического цикла наплавки.

Испытания на образцах с различной естественной жесткостью позволяют лишь качественно оценить влияние основного металла, наплавленных материалов, технологического процесса наплавки на образование ГТ. Вместе с тем, эти испытания дают возможность судить о пригодности для наплавки рекомендуемых сплавов, электродов, флюсов. Испытания с принудительным деформированием образца на специальном оборудовании по реальному или имитированному циклу наплавки позволяют получить достоверные количественные, достаточно хорошо воспроизводимые результаты. При использовании таких методик можно сопоставлять результаты отдельных испытаний между собой, если эти испытания проводили на одинаковом оборудовании при одинаковых параметрах процесса наплавки.

Наиболее эффективным способом испытания с использованием естественной жесткости образца, дающим качественную оценку склонности к ГТ, является кольцевая проба Томаса (рис. 4). Стыки четырех секторов, из-

готовленных из стали наплавляемого изделия, сваривают связующими швами. В кольцевой паз наплавляют экспериментальный валик. Общее количество трещин определяют на поверхности наплавленного металла при 60 – кратном увеличении. Сравнивают различные варианты наплавки и лучшим считается тот, количество трещин при осуществлении которого минимальное.

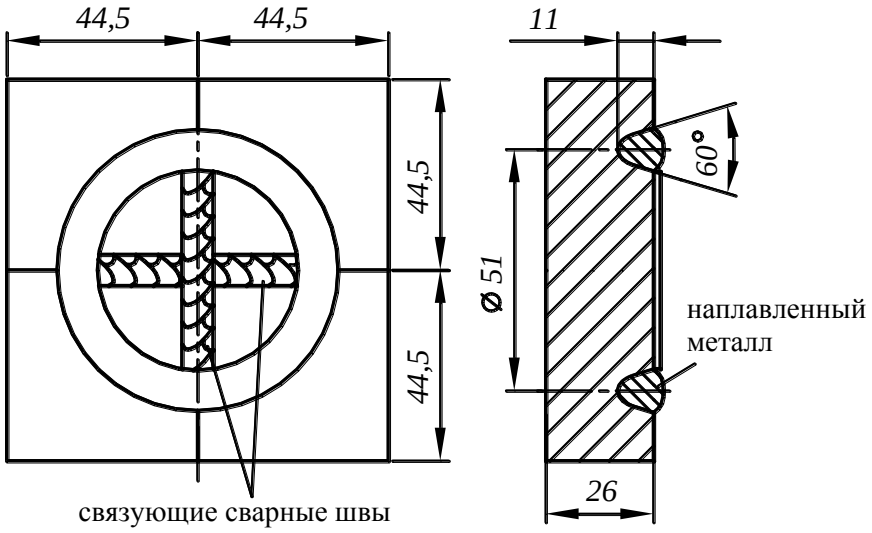


Рисунок 4 – Схема выполнения кольцевой пробы.

В механизированных методах испытаний принудительное нагружение осуществляется изгибом или растяжением наплавленных образцов. Наиболее прост применяющийся в разных странах метод «Мюрекс» (рис. 3.5).

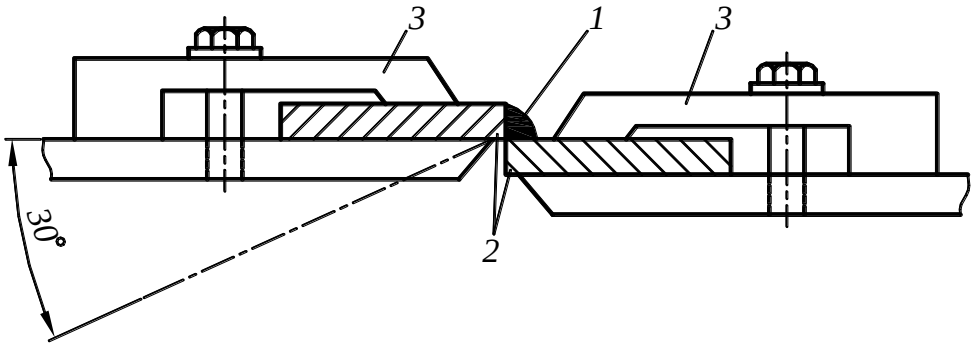
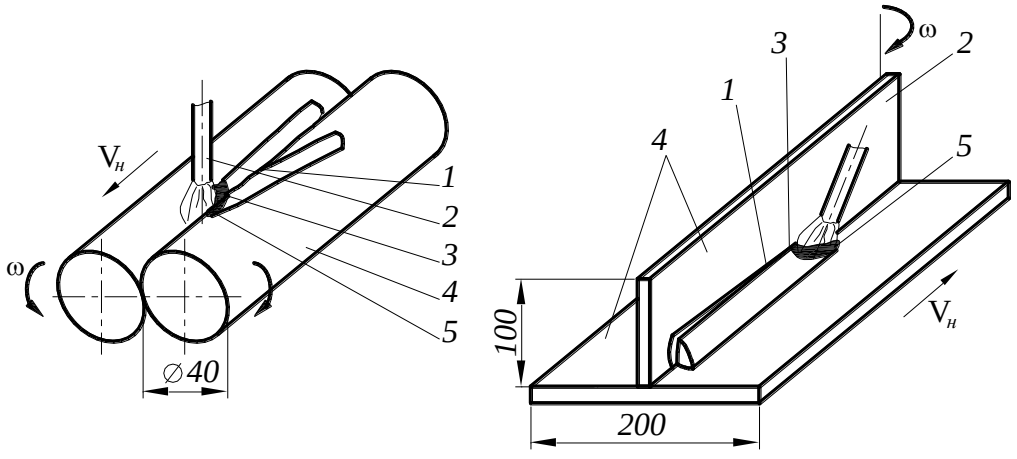


Рисунок 5 – Схема пробы «Мюрекс»: 1– наплавленный металл; 2 – стальные пластины; 3 – прижимы.

Исследуемый тип металла наплавляют в угловое соединение между

двумя пластинами размером 50×75 мм и толщиной от 10 до 15 мм.

Эти пластины жестко закреплены в двух суппортах, которые могут взаимно поворачиваться вокруг оси, проходящей вдоль испытываемого сварного шва. После 5 с от начала наплавки суппорты поворачиваются. Скорость поворота можно изменять. Во время поворота суппортов обычно образуются продольные ГТ. Критерием склонности к образованию трещин служит минимальная скорость деформирования изгибом, при которой уже образуются трещины, или общая длина полученной трещины, в которую не входит длина трещины в кратере наплавленного металла. Начальная скорость изгиба составляет примерно один градус в секунду. Сложа с предыдущей методикой Багрянского, в которой также определяется минимальная скорость деформации. Испытания можно проводить на цилиндрических и плоских образцах по различным схемам (рис. 6)



а *б*

Рисунок 6 – Схемы методики Багрянского:

а – цилиндрические образцы; б – плоские образцы; 1 – трещины в наплавленном металле; 2 – электрод; 3 – участок металла, находящийся в ТИХ; 4 – образцы; 5 – сварочная ванна.

При испытаниях начальную скорость деформации *А* (мм/мин) выбирают настолько большой, чтобы возникновение трещины было гарантированным. По мере перемещения дуги вдоль образца скорость деформа-

ции монотонно уменьшается (рис. 7).

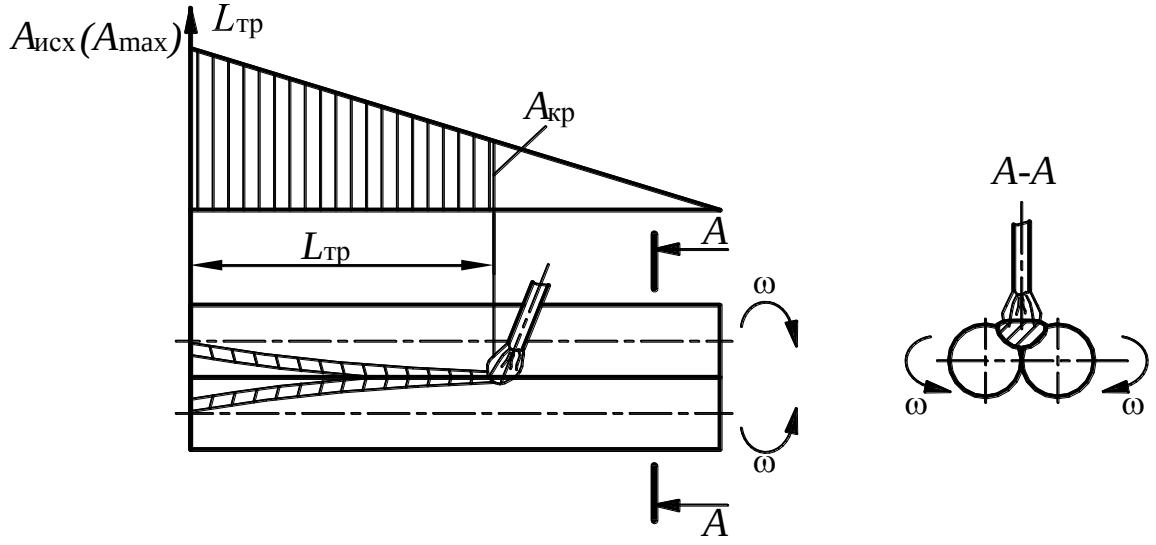


Рисунок 7 – Изменение скорости принудительной деформации в процессе испытаний по методике Багрянского: A_{max} и $A_{кр}$ – максимальная и критические скорости деформации соответственно; $L_{тр}$ – длина трещины; ω – угловая деформация.

Минимальную критическую скорость деформации можно определить по показаниям приборов или рассчитать по формуле

$$A_{кр} = L_{тр} \cdot \omega \ . \qquad (3.1)$$

Очень чувствительна и эффективна методика испытаний «Вэрестрейнт», которая применяется в большинстве зарубежных стран. Машина для проведения испытаний снабжена мощным механизмом, изгибающим пластину поперек наплавляемого на ней валика (рис. 8). Наплавку ведут неплавящимся вольфрамовым электродом в аргоне с присадочным материалом.

После перехода дуги с консольной части пластины на закрепленную включается механизм гиба. Изгиб пластины толщиной *t* на оправке радиусом *R* вызывает деформацию верхних волокон наплавляемого валика. Величину деформации (ε) рассчитывают по формуле 3.2

$$\varepsilon = \frac{t}{2R}, \% \qquad (3.2.)$$

где t – толщина листа, мм.; R – радиус гиба, мм.

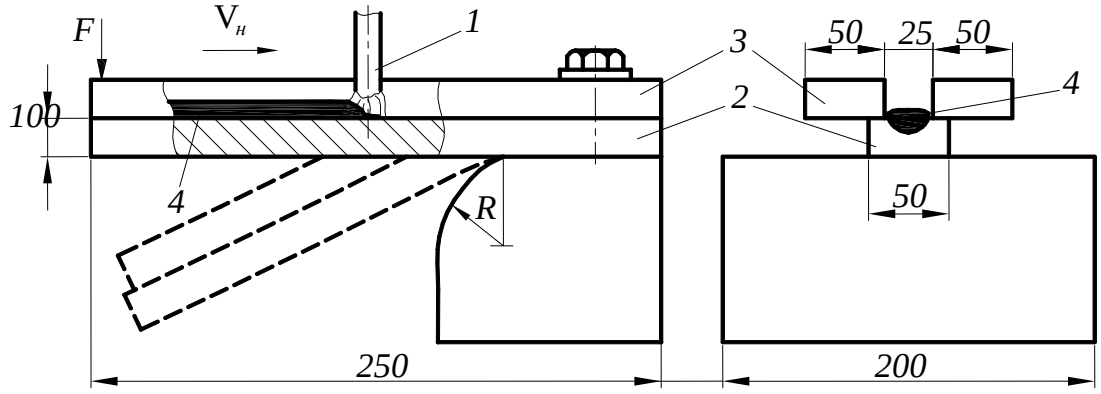


Рисунок 8 – Схема пробы «Вэрестрейнт»:
1 – электрод; 2 – наплавляемая пластина; 3 – прижимная пластина;
4 – наплавленный металл.

Изменяя радиус гиба, можно изменять и величину деформации верхней части наплавленного валика. ГТ образуются в процессе изгиба в центре металла сварного шва или в той части зоны термического влияния, которая находится на границе жидкой и твердой фаз. Трещины возникают поперек шва. При оценке результатов испытания общая длина трещин (выявленных при 20 – и 60 – кратном увеличении) сопоставляется с максимальной деформацией ε. С помощью диаграмм можно определить максимальную пороговую деформацию, при которой уже образуются трещины, и таким способом сравнить разные стали с точки зрения их чувствительности к образованию ГТ (чем больше пороговая деформация, тем устойчивее сталь к образованию трещин).

Для оценки склонности к образованию продольных трещин применяют пробу «Трансвэрестрейнт», отличие которой состоит в том, что образец изгибается вокруг оправки, расположенной вдоль наплавляемого валика.

Из методик, в которых испытания осуществляют растяжением образцов, наиболее эффективна проба ЛТП-1-6 (лаборатория технологической прочности), разработанная в МГТУ им. Баумана. В зависимости от толщины листа и типа сварного соединения при испытании можно применять два варианта расположения наплавленного валика относительно направления деформации (рис. 9).

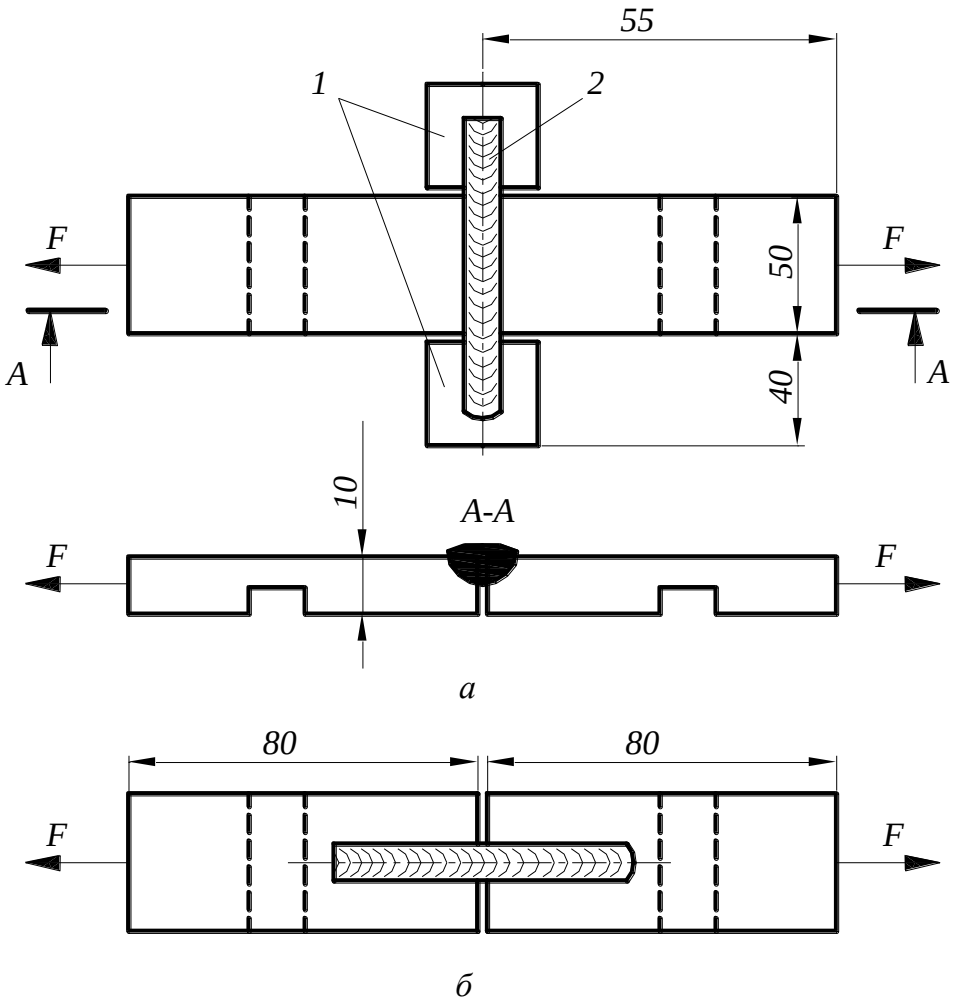


Рисунок 9 – Схема испытания методом ЛТП-1-6:
а – к образованию продольных трещин; б – к образованию поперечных трещин; 1 – выводные планки; 2 – контрольный валик наплавленного металла; *F* – направление действия деформации.

Первый вариант с поперечным нагружением применяется для оценки чувствительности наплавленного металла к образованию ГТ. Второй ва-

риант – к образованию поперечных трещин. В установку ЛТП-1-6 входит мощная разрывная машина, обеспечивающая изменение скорости деформации в широком диапазоне. Эта методика позволяет испытывать металл, полученный ручной дуговой наплавкой покрытыми электродами, механизированной наплавкой под флюсом, аргонодуговой – неплавящимся электродом, в CO_2, а также неплавящимся вольфрамовым электродом с присадкой.

Методика также позволяет оценить влияние на склонность к образованию ГТ параметров режима наплавки и формы наплавленного валика. Кроме того можно определить максимальную критическую скорость деформации, при которой уже появляются трещины или при которой происходит разрушение наплавленного металла.

3.3 Анализ результатов испытаний на склонность сталей к образованию горящих трещин

Возможны следующие аспекты анализа результатов испытаний наплавленного металла на склонность к образованию ГТ:

1) при одинаковых параметрах режима наплавки оценивают различные марки стали из которых должно быть изготовлено изделие, или материалы с точки зрения склонности наплавленного металла к образованию ГТ. В итоге, в зависимости от результатов испытаний, выбирается марка стали или тип наплавленного металла;
2) если нет возможности широкого выбора сталей или наплавленных материалов, то можно попытаться с помощью испытаний найти такие параметры наплавки, при которых не возникают ГТ. Прежде всего, это касается погонной энергии. Принято считать, что при пониженной погонной энергии наплавленный металл менее чувствителен к образованию ГТ, чем при повышенной. Влияние изменения

температуры предварительного подогрева такое же, однако подогрев может иногда положительно влиять на изменение сжимающих напряжений, то есть уменьшить скорость деформации при высоких температурах;

3) большое значение имеет изучение металлургических причин образования ГТ. При анализе свойств основного металла важно получить данные о характере повреждения границ первичных зерен при высоких температурах. Следует учитывать, что кроме химического состава на чувствительность стали к образованию ГТ большое влияние оказывают способ выплавки стали и кинетика ее раскисления. Зависимость склонности наплавленного металла к образованию ГТ от его химического состава с известным приближением выражается уравнением

$$HCS = \frac{C\left(S + P + \frac{Si}{25} + \frac{Ni}{100}\right)\cdot 10^3}{3Mn + Cr + Mo + V}, \qquad (3.3)$$

где химические символы означают содержание легирующих элементов в наплавленном металле в массовых %.

Если HCS<4, горячие трещины не образуются. Для высококачественных сталей большой толщины необходима величина HCS < 1,6-2,0

3.4 Природа образования холодных трещин

Холодные трещины (ХТ) представляют собой локальное хрупкое межкристаллическое разрушение металла основном и наплавленном металле углеродистых и легированных сталей если при наплавке они претерпевают частичную или полную закалку.

Трещины образуются после окончания наплавки в процессе охлаждения ниже температуры 420-370 К или в течение последующих суток. Они могут возникать во всех зонах сварного соединения и располагаются

параллельно или перпендикулярно оси наплавленного валика (рис. 10).

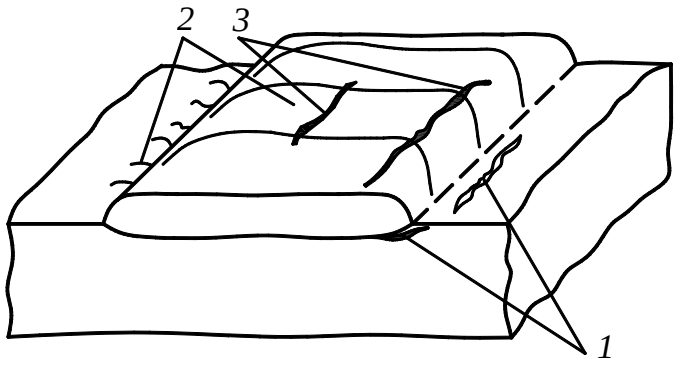


Рисунок 10 – Виды холодных трещин в наплавленном ЭШН металле: 1 – отколы (продольные трещины в ЗТВ); 2 – поперечные трещины в ЗТВ; 3 – продольные трещины в наплавленном металле.

Образование ХТ начинается с возникновением их очагов на границах аустенитных зерен на участке околошовной зоны (ОШЗ), примыкающем к условной линии сплавления (рис. 11).

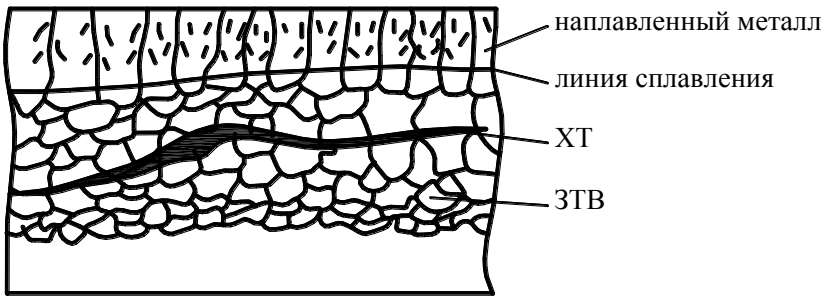


Рисунок 11 – Межкристаллический характер разрушения на участке металла, содержащего ХТ.

Протяженность очагов трещин составляет не более двух – трех диаметров аустенитных зерен. Разрушение не сопровождается заметной пластической деформацией и наблюдается как хрупкое. Развитие трещин, особенно по телу зерен, сопровождается заметной пластической деформацией. Излом ХТ светлый без следов окисления: блестящий крупнокристаллической в зоне очага и матовый мелкозернистый в зоне развития трещины.

ХТ – один из случаев замедленного разрушения «свежезакаленной» стали. Зарождение очага замедленного разрушения связывают с микропластической деформацией (МПД) в приграничных зонах зерен. Обуславливает МПД наличие незакрепленных, способных к скольжению дислокаций при действии напряжений.

Механизм разрушения может быть объяснен тем, что максимальные плотность дислокаций и интенсивность МПД приходятся на приграничные зоны зерен, в результате чего реализуется межкристаллическое разрушение по схеме Зинера, предполагающей относительное проскальзывание и поворот зерен по границам.

Основные факторы, обуславливающие образование холодных трещин, следующие:

1) структурное состояние металла сварного соединения, характеризуемое наличием составляющих мартенситного и бейнитного типа и размером действительного аустенитного зерна;

2) концентрация диффузионного водорода в зоне зарождения трещины;

3) уровень растягивающих напряжений первого рода.

Для оценки стойкости наплавленной конструкции к образованию ХТ в ОШЗ необходимо действительную структуру (либо максимальную концентрацию диффузионного водорода) или максимальное значение нормальной компоненты сварочных напряжений сопоставить с критической. При этом для указанного анализа необходимо иметь количественные данные обо всех основных факторах, влияющих на образование ХТ. Получить такие данные для конкретной конструкции ни расчетным, ни экспериментальным методом с достаточной точностью невозможно. Поэтому для диагностики образования холодных трещин применяют или косвенные, или прямые лабораторные методы оценки.

3.5 Методы испытаний наплавленного металла на склонность к

образованию холодных трещин

Способы оценки склонности металла к образованию трещин подразделяются на косвенные и прямые. Косвенные способы позволяют оценивать склонность к трещинам расчетным путем, а прямые – лабораторными методами с получением количественного или качественного результата.

Потенциальную склонность стали к холодным трещинам можно рассчитать по значению эквивалентного содержания углерода ($C_{экв}$). Стали, величина $C_{экв}$ которых больше 0,45%, чувствительны к образованию холодных трещин при наплавке. Углеродный эквивалент можно вычислить по формуле, рекомендуемой Международным институтом сварки (МИС).

$$C_{экв} = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Cr + Mo + V}{5} + \frac{Ni + Cu}{15}, \% . \qquad (3.4)$$

Применяя также много параметрических уравнений, из которых более распространено уравнение Ито-Бессио, учитывающее действие всех трех факторов, способствующих образованию ХТ:

$$P_w = P_{cm} + \frac{H}{60} + \frac{K}{40 \cdot 10^4}, \%, \qquad (3.5)$$

где $P_{cm} = C + \frac{Si}{30} + \frac{Mn}{20} + \frac{Cu}{20} + \frac{Ni}{60} + \frac{Cr}{20} + \frac{Mo}{15} + \frac{V}{15} + 5V, \%$, коэффициент, характеризующий охрупчивание вследствие структурных превращений стали;

H – количество диффузионного водорода в наплавленном металле или стали, мл/100 г (H = 3 мл/100 г при наплавке низколегированного высокопрочного металла);

K = 69S – коэффициент интенсивности жесткости, где S – толщина металла (мм), на который производится наплавка.

Многочисленные измерения показали, что сталь чувствительна к образованию ХТ при сварке, если $P_w > 0{,}286$.

Одним из критерием, указывающих на возможное охрупчивание ме-

талла из-за структурных превращений, является его твердость в ЗТВ. И хотя связь этих показателей неоднозначна, у большинства конструкционных сталей величина твердости до HV = 350 свидетельствует о том, что образование твердых структурных составляющих не происходит. Если твердость металла в ЗТВ выше HV 350-400, то в структуре уже присутствует (в случае, если это не дисперсное упрочнение) смесь твердых продуктов распада аустенита, которые увеличивают склонность к образованию ХТ. Для обычных нелегированных и низколегированных сталей возможную максимальную величину твердости в ЗТВ можно получить расчетным путем на основе их химического состава:

$$HV_{\max} = 90 + 1050C + 47Si + 75Mn + 30Ni + 31Cr, \% \qquad (3.6)$$

Условия наплавки, при которых нет опасности ХТ, можно определить с помощью лабораторных методов испытаний. Они основаны преимущественно на использовании реального процесса сварки жестких или составных образцов. Наиболее проста и часто используется «Крестовая» проба (рис. 12). Механически обработанные пластины толщиной 6,5-25 мм собирают в крестообразное соединение и выполняют вспомогательные сварные швы. После охлаждения сваренного образца выполняют контрольную наплавку в угловое соединение катетом около 6,5 мм.

Наличие трещин определяют металлографическим способом на шлифах поперечных сечений контрольного валика на базе 150 мм.

Проба «Теккен» (рис. 13) применяется для оценки стойкости наплавленного металла к образованию ХТ в случае наплавки на массивные изделия, изготовленные из закаливающихся сталей.

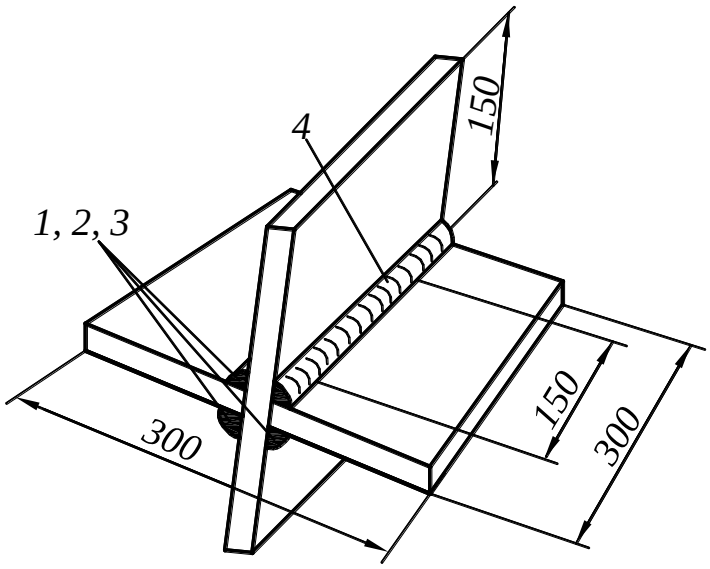


Рисунок 12 – Образец «Крестовой» пробы:

1-3 – вспомогательные швы; 4 – контрольный наплавленный валик.

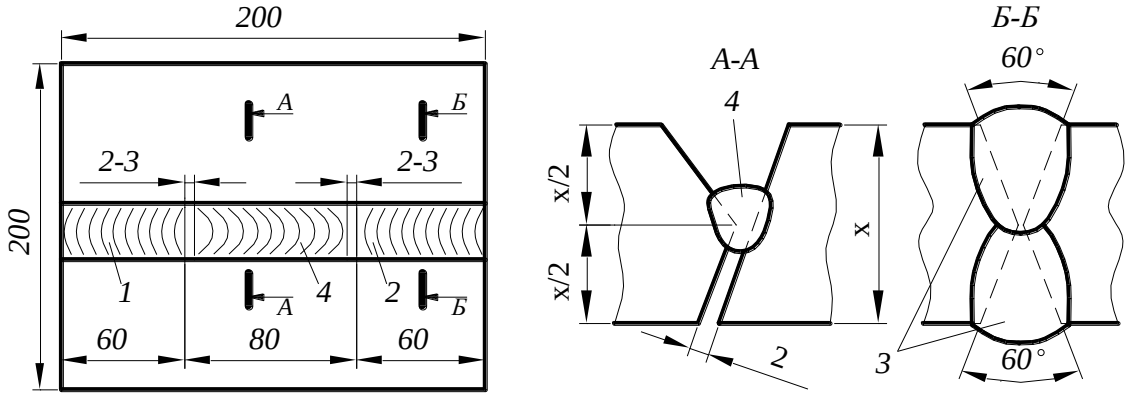


Рисунок 13 – Образец пробы «Теккен»:

1 – 3 – вспомогательные швы; 4 – контрольный валик.

Образец изготавливают из двух частей. С краев выполняют связующие сварные швы, а контрольный валик наплавленный на заданном режиме металла выполняют в центре образца. В процессе испытаний возникают трещины трех типов (рис. 14).

Результаты испытаний оценивают с помощью металлографического

анализа пяти сечений контрольного валика из которых два должны проходить через начальный и конечный его участки. На основании результатов этого испытания определяют длину наплавленного валика на пробе в % на которой возникли трещины.

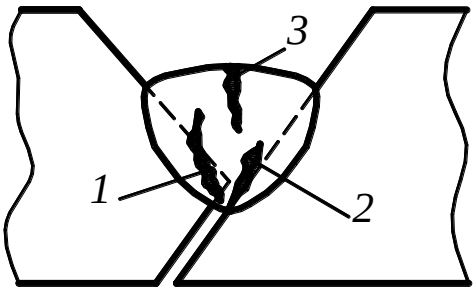


Рисунок 14 – Типы трещин в металле пробы «Теккен»:
1 – холодная трещина, зарождающаяся в переходной зоне и распространяющаяся в ЗТВ; 2,3 – трещины, зарождающиеся в наплавленном металле, могут быть как горячими так и холодными.

Для оценки поведения швов углового сварного соединения эффективна проба CTS (Controlled Thermal Severity) (рис. 15).

В процессе изготовления испытуемого образца многослойные вспомогательные сварные швы выполняют по двум или по трем сторонам квадратной пластины. После остывания образца и подтягивания болта выполняют по одной или двум сторонам этой пластины наплавку в угловое соединение катетом 4-6 мм и длиной 75 мм. Чувствительность к образованию трещин увеличивается с увеличением зазора между пластинами. Поэтому часто между двумя пластинами устанавливают прокладку, увеличивающую зазор. В ходе этого испытания образуются трещины в подваликовой зоне или в наплавленном металле. После наплавки и выдержки образцов не менее 72 часов поперек каждого контрольного образца вырезают по два темплета. На полированных и травленых шлифах с увеличением 20 и 400 раз определяют наличие трещин и определяют изменение твердости наплавленного металла, околошовной зоны и распределение

мартенсита в последней. Критериями оценки склонности стали к образованию ХТ в этих испытаниях служит наименьшая (критическая) скорость охлаждения, при которой начинают появляться трещины, а также отношение длины пораженного трещинами участка околошовной зоны к катету наплавленного валика.

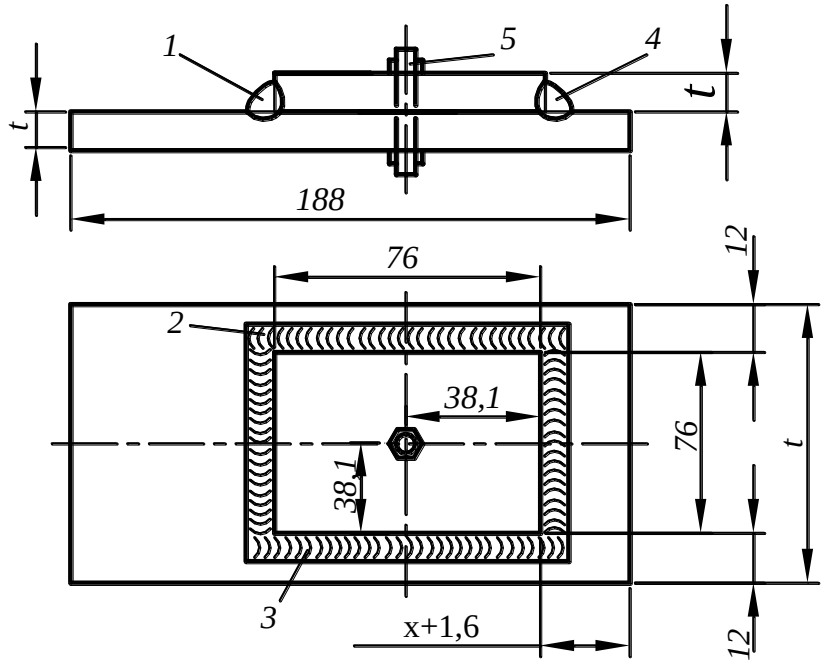


Рисунок 15 – Образец пробы «CTS»:
1,4 – контрольные швы; 2,3 – вспомогательные швы; 5 – фиксирующий болт.

При анализе результатов испытаний оценивают три основные группы факторов.

1. влияние основного металла, его химического состава, прочности, пластичности, исходного состояния перед наплавкой.
2. технологические факторы, к которым относятся применяемая технология наплавки, погонная энергия, состав и свойства применяемых наплавочных материалов, режимы термической обработки (предварительный, сопутствующий, последующий за наплавкой нагрев, температура промежуточных слоев), расположение наплавленного

слоя на изделие, наплавление наплавки, влажность и температуру среды.

3. конструкционные факторы, из которых главное это толщина наплавленной конструкции, длина наплавленных валиков, жесткость конструкции.

Варьируя различными факторами при испытаниях, находят оптимальный вариант наплавки, обеспечивающий минимум холодных трещин.

4 Методика проведения работы

4.1 Материалы и оборудование

1) Металлографический микроскоп МИМ-8;
2) Коллекция макро- и микрошлифов наплавленного металла.

4.2. Последовательность выполнения работы

1. На основании заданных преподавателем способа наплавки, марки стали и марки электродного материала определить содержание компонентов в наплавленном металле.

2. Обосновать выбор наиболее рациональной методики испытания наплавленного металла для оценки его склонности к образованию горячих и холодных трещин.

3. Рассчитать по формулам 3.3-3.5 критерии оценки склонности наплавленного металла к горячим (HCS) и холодным трещинам ($C_{экв}$, P_w, HV).

5 Содержание отчета

Отчет по работе оформляется в соответствии с установленными требованиями и должен содержать:

1. цель и задачи работы;

2. теоретическую часть;

3. рисунки схем экспериментальных методик, выбранных для испытания на склонность к горячим и холодным трещинам;

4. исходные данные для расчета критериев оценки склонности наплавленного металла к образованию трещин (тип и толщину наплавляемого металла, марку электродного материала, долю участия основного металла в наплавленном, требование к содержанию количества водорода) и результаты расчета;

5. выводы по работе, включающие:

- анализ влияния химического состава наплавленного металла на склонность металла к образованию горячих и холодных трещин;
- сравнительный анализ результатов полученных при оценке склонности металла к образованию холодных трещин по различным расчетным критериям;
- оценка достоверности исследования на основании сопоставления результатов выбранной экспериментальной методики и расчетных критериев.

6 Контрольные вопросы

1. В чем заключается природа образования горячих трещин, возникающих при наплавке и сварке?
2. Что представляет собой температурный интервал хрупкости?
3. Какова разновидность горячих трещин?
4. Дать классификацию методов испытаний наплавленного металла и сварных швов на склонность к образованию горячих трещин.

5. В чем заключается методика испытаний сварных соединений на образование горячих трещин на образцах с принудительной жесткостью и реальным циклом сварки?
6. Какие методы испытаний к горячим трещинам более предпочтительны для наплавленных валиков, расположенных вдоль образца?
7. Какие легирующие элементы в наплавленном металле способствуют образованию горячих трещин?
8. В чем заключается природа и механизм холодных трещин в сварных соединениях?
9. Какова разновидность холодных трещин?
10. Каковы основные факторы, обуславливающие образование холодных трещин?
11. В чем заключаются расчетные методы определения склонности металла к образованию холодных трещин?
12. Объяснить сущность лабораторных методов испытаний на склонность сварных соединений к образованию холодных трещин: Тэккен, CTS, «Крестовой пробы».

Библиографический список

1. Теория сварочных процессов: Учеб. для вузов по спец. «Оборудование и технология сварочн. пр-ва» / В.Н. Волченко, В.М. Ямнольский, В.А. Винокуров и др.; Под ред В.В. Фролова. - М.: Высш. шк., 1988. – 559 с.

2. Багрянский К.В., Добротина З.А., Хренов К.К. Теория сварочных процессов. - Киев: Высшая школа, 1976. – 424 с.

3. Петров Г.Л., Тумарев А.С. Теория сварочных процессов. - М.: Высшая школа, 1977. – 389с.

4. В.В. Подгаецкий, В.Г. Кузьменко Сварочные шлаки. Справочное пособие. - Киев: Наук, думка, 1988. – 256 с.

5. Кох Б.А. Основы термодинамики металлургических процессов. - Л.: Судостроение, 1975. – 232 с.

6. Крестовников А.Н., Вигдорович В.Н. Химическая термодинамика. - М.: Металлургия, 1973. – 256 с.

7. Теория сварочных процессов / под ред. В. М. Неровного ; МГТУ им. Н. Э. Баумана; М. : 2007. – 752 с.

8. Гривняк, И. Свариваемость сталей / И. Гривняк ; пер. со словац. Л. С. Гончаренко под ред. Э. Л. Макарова. – М. : Машиностроение, 1984. – 229 с.

9. Шоршоров, М. Х., Фазовые превращения и изменения свойств стали при сварке : атлас / М. Х. Шоршоров, В.В. Белов. – М.: Наука, 1972. – 229 с.

10. Сварочные материалы для дуговой сварки: Справочное пособие: В 2-х т. т.2. Сварочные проволоки и электроды / Н.Н. Потапов, Д.Н. Баранов, О.С. Каковкин и др.; Под общ. ред. Н.Н. Потапова. – М.: Машиностроение, 1993. -768с.

Составители: Геннадий Николаевич Соколов,
Александр Алексеевич Артемьев.

Металлургические процессы в сварке
Учебно-методическое пособие

Темплан 2016 г., поз. № 222
Лицензия ИД № 04790 от 18.05.2001 г.
Подписано в печать . . 2016 г. Формат 60x84 1/16. Бумага газетная.
Гарнитура . Печать офсетная. Усл. печ. л.
Уч.-изд. л. Тираж экз. Заказ

Волгоградский государственный технический университет
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28.
РПК «Политехник» Волгоградского государственного технического университета
400005, г. Волгоград, ул. Советская, 35.