



К ВОЗМОЖНОМУ МЕХАНИЗМУ ОБРАЗОВАНИЯ ТРЕЩИН В СТАБИЛЬНО АУСТЕНИТНЫХ ШВАХ ВСЛЕДСТВИЕ СЕГРЕГАЦИИ КИСЛОРОДА

Академик НАН Украины **К. А. ЮЩЕНКО**, **В. С. САВЧЕНКО**, д-р техн. наук,
Н. О. ЧЕРВЯКОВ, **А. В. ЗВЯГИНЦЕВА**, кандидаты техн. наук
(Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Выполнен обзор существующих представлений на природу образования трещин в многослойных швах, либо в зоне термического влияния сталей и сплавов с однофазной структурой, классифицируемых как трещины провала пластичности. Отмечено, что механизм образования этих трещин является дискуссионным. Предложена гипотеза о возможном влиянии кислорода на процессы межзеренного разрушения. Последний снижает в установленном температурном интервале когезионную прочность границ зерен и способствует межзеренному разрушению.

Ключевые слова: дуговая сварка, высоколегированные стали, никелевые сплавы, сварные соединения, границы зерен, трещины провала пластичности, когезионная энергия, Оже-спектроскопия

Известна высокая чувствительность к образованию горячих трещин в сварных соединениях высоколегированных сталей со стабильно аустенитной структурой и никелевых суперсплавов при сварке плавлением. Горячие трещины по своей природе разделяются на два типа: кристаллизационные и подваликовые трещины (трещины провала пластичности), возникающие в процессе термосилового нагружения зон металла многопроходных швов (рис. 1). Температурный интервал образования кристаллизационных трещин BTR (Brittle Temperature Range) зависит от интервала твердожидкого состояния металла при кристаллизации шва. Нижняя граница этого интервала определяется значением температуры солидуса при окончании кристаллизации T_s . Температурный интервал провала пластичности DDC (Ductility Dip Cracks) определяется примерным соотношением $(0,6...0,8T_s)$ (рис. 1). В этом интервале трещины зарождаются и распространяются по границам большеугловых аустенитных зерен (рис. 2).

Ряд исследователей связывают механизм образования DDC с охрупчиванием границ зерен в результате образования цепочки выделений карбидов $Me_{23}C_6$ [2–4]. Исследования проводили на никелевом сплаве Inconel 52. В предложенном механизме карбиды металлов (типа $Me_{23}C_6$), выделившиеся по границам зерен (рис. 3), являются концентраторами, в которых реализуется микродеформация, способствуя тем самым зарождению несплошностей и, как следствие, зернограницному разрушению. При таком механизме образова-

ния трещин можно предположить, что на поверхности межзеренного разрушения должен быть реализован, благодаря карбидам, ямочный (чашечный) характер излома, при котором в большинстве ямок будет находиться частица карбида. Такой механизм характерен для вязкого внутри-

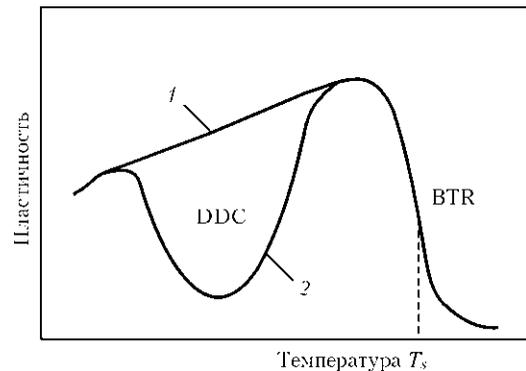


Рис. 1. Схема образования горячих трещин в сварных соединениях высоколегированных сталей и сплавов [1]: 1 — материал без провала пластичности; 2 — с провалом пластичности

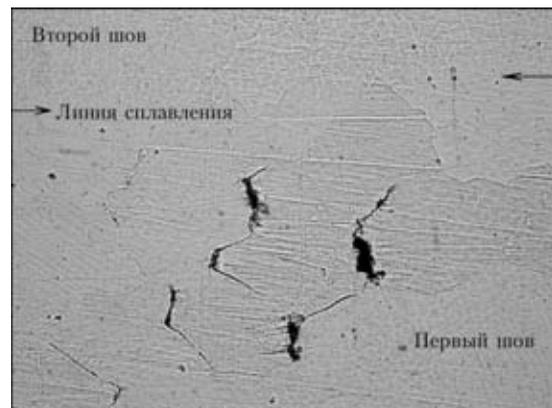


Рис. 2. Микроструктура (X200) металла валиков, выполненных проволокой In52 с DDC в многопроходных швах



Химический состав высоколегированной стали SUS 310 [7] по сравнению со сверхчистой сталью SUS 310ЕНР, мас. %

Марка стали (тип AISI 310)	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	O	N	Ti	Fe
SUS 310ЕНР	0,0002	0,0025	0,0001	0,0011	0,0008	21,58	21,13	0,0029	0,0022	0,18	Основа
SUS 310	0,12	1,00	1,48	0,020	0,011	20,59	25,12	—	—	—	»

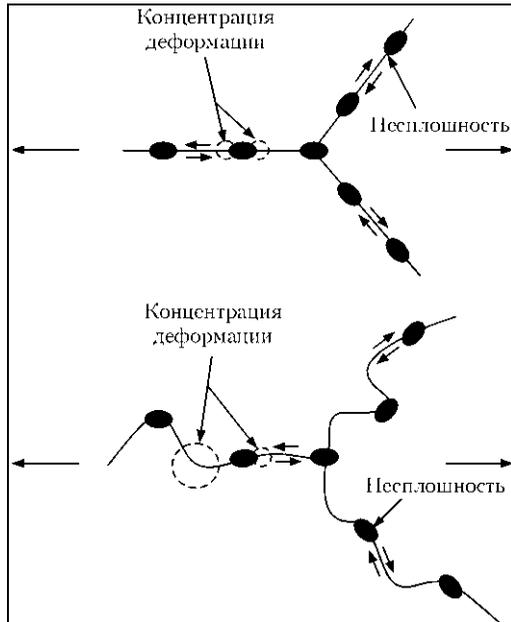


Рис. 3. Влияние межзеренных выделений при образовании трещин провала пластичности для прямых и извилистых границ зерен [4]

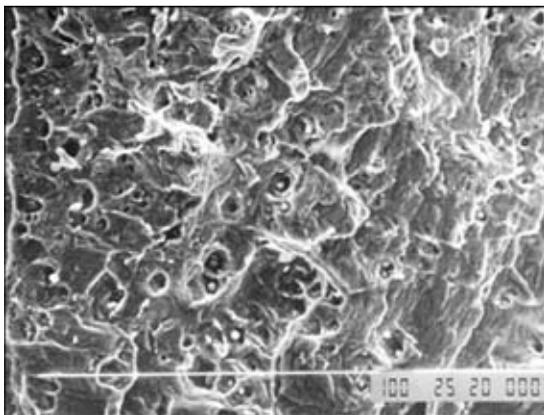


Рис. 4. Фрактограмма поверхности разрушения стабильно аустенитного металла шва с ямочным характером излома

зеренного разрушения высоколегированной стали с аустенитной структурой при комнатной температуре (рис. 4).

Вместе с тем исследования поверхности разрушения в зонах образования трещин провала пластичности [5] не подтверждают реализацию предложенного механизма. Авторы работы [5] отмечают формирование волнистой поверхности разрушения по плоскости зерен, которая иногда декорирована карбидами. В местах расположения карбидов отсутствуют локальные пластические деформации, формирующие характерные зоны с

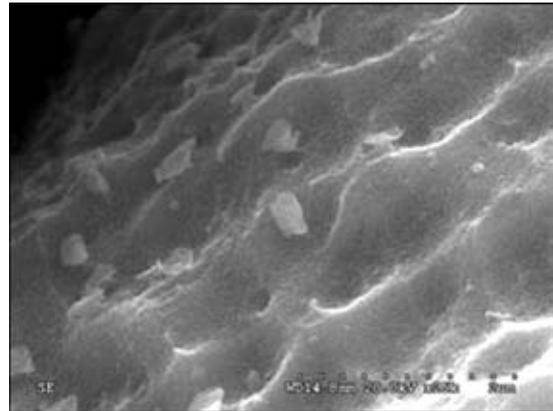


Рис. 5. Фрактограмма поверхности трещин провала пластичности с характерным строением, определенным как волнистое, декорированное выделениями карбидов [5]

ямочным механизмом разрушения (рис. 5). Анализ большинства результатов фрактографических исследований поверхности излома показывает [5], что карбиды не могли участвовать в формировании плоскости трещин в диапазоне провала пластичности. Следовательно, возможен механизм разрушения, отличный от предложенной авторами гипотезы, описанной в работе [2–4]. Еще одним подтверждением неправоты карбидной теории являются результаты оценки чувствительности к образованию трещин провала пластичности с использованием высоколегированной стали типа AISI 310 (таблица) с различной степенью чистоты по примесям [6].

Анализ опубликованных результатов в работе [6] показывает, что сверхчистая по примесям сталь SUS 310ЕНР стала нечувствительной к кристаллизационным трещинам (рис. 6). Тем не менее авторами отмечается наличие в металле швов трещин провала пластичности (DDC-зоны), несмотря на сверхнизкое содержание примесей в том числе углерода, что практически исключает образование карбидов по границам зерен. Таким образом, можно утверждать, что при сварке плавлением неплавящимся электродом в среде защитных газов образование DDC не контролируется выделением карбидов по большеугловым границам аустенитных зерен.

Анализ химического состава сверхчистой стали SUS 310ЕНР (см. таблицу) показывает, что наряду с такими примесными элементами, как углерод, кремний, марганец, фосфор, сера, в сверхчистом металле присутствует кислород, причем его количество на порядок больше, чем углерода.

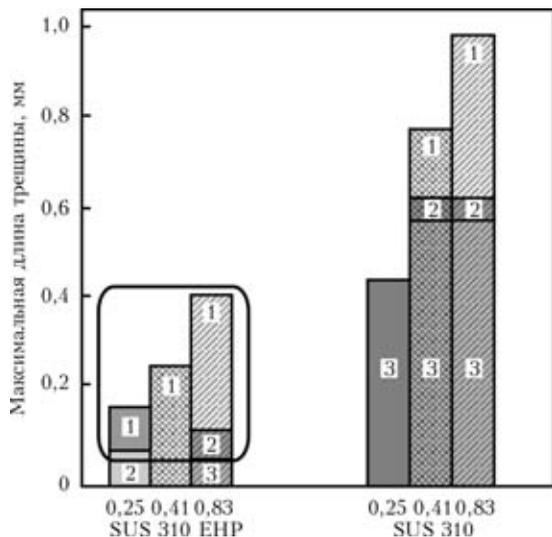


Рис. 6. Максимальная длина трещин провала пластичности (1), переходной зоны (2) и кристаллизационных трещин (3) в нержавеющей сталях типа 310 при деформациях 0,25; 0,41 и 0,83 % [6]

Рассмотрим возможное влияние кислорода на процессы образования DDC. Ранее было показано, что вероятным механизмом образования DDC является обогащение границ зерен примесными элементами, которые сегрегируют на границы в температурном интервале около $(0,6...0,8)T_s$ благодаря процессам диффузии, ускоряемым пластическими деформациями при сварке [7].

Исходя из этих утверждений, кислород может влиять на процессы межзеренного охрупчивания только в том случае, когда этот весьма активный элемент может существовать в металле в растворенном состоянии и иметь сравнительно высокий коэффициент диффузии в ГЦК-решетке. Такие данные можно получить с привлечением метода электродвижущих сил металлов в твердых электролитах с кислородной проводимостью. Его используют при определении параметров диффузии кислорода в твердом растворе металлических материалов, в том числе с ГЦК-решеткой [8, 9]. В качестве ионного проводника используется твердый электролит, состоящий из диоксида циркония (85 %) с добавками Y_2O_3 (15 %).

Представленный электрохимический метод позволяет использовать ZrO_2 как практически чистый ионный проводник для изучения диффузии кислорода в твердых металлах при высоких температурах. При этом диффузионный поток кислорода превращается в электрический ток, значение которого можно измерить.

Качественные исследования, выполненные авторами с использованием твердого электролита, на высоколегированной стали ЭИ417 (X23N18) (ГОСТ 5632–72) показали наличие тока в электролитической цепи, что указывает на диффузию кислорода в кристаллической решетке.

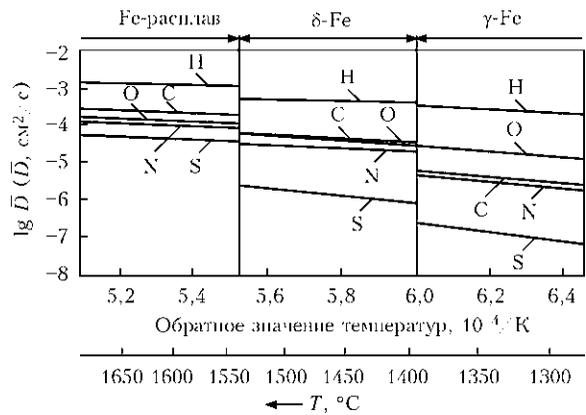


Рис. 7. Температурная зависимость среднего значения коэффициента диффузии элементов в железе [11]

Опубликованные данные о количественном соотношении фракций кислорода показывают, что в конструкционной стали, не раскисленной алюминием, общее содержание кислорода составляет 105 и диффузионно подвижного 40 ppm [10]. При раскислении количество общего и диффузионно подвижного кислорода соответственно уменьшается.

Скорость диффузии кислорода в железе с γ -структурой при высоких температурах приведена на рис. 7.

Анализ приведенных данных позволяет составить ряд диффузионной подвижности водорода, кислорода, углерода, азота и серы в зависимости от температуры. Причем коэффициент диффузии кислорода более чем на два порядка выше соответствующего значения для серы.

Таким образом, существуют предпосылки для диффузионного перераспределения кислорода между телом зерна и границей, возможно, ускоряемого дислокационным переносом примесных элементов при прохождении пластических деформаций под действием сварочного термического цикла.

Исходя из этих данных можно предположить, что в суперчистом по сере, углероду и фосфору металле SUS 310EHP элементом, приводящим к образованию DDC [7], является кислород. При этом необходимо учитывать, что источником поступления кислорода в сварочную ванну и шов (на примере сварки ТИГ) является не только кислород, находящийся в свариваемом и присадочном металле, но и всегда существующая вероятность насыщения сварочной ванны кислородом при сварке в аргоне.

Модель межзеренного разрушения при образовании DDC может быть представлена схемой, приведенной на рис. 8. В соответствии с этой схемой прочность межатомных связей определяется действием сил притяжения и отталкивания между элементарными частицами, находящимися в состоянии равновесия и определяющих когезионную энергию сцепления атомов по границам зерен.



Процесс сегрегации некоторых элементов, в том числе кислорода, в поле напряжений в вершине пограничной трещины (рис. 9) приводит к изменению когезионной прочности, способствуя перераспределению сил межатомного взаимодействия и чувствительности к межзеренному охрупчиванию в целом (рис. 10).

Последнее следует как из общих рассуждений о влиянии сегрегаций на прочность сцепления границ раздела, так и оценочных расчетов прочности по формуле из работ [14, 15], выведенной на основе более совершенной модели учета роли сегрегаций:

$$\sigma_m^s = \frac{\sigma_m^0}{1 + 1/2X_B(a_1/a_0 - 1)},$$

где σ_m^0 — прочность сцепления чистой границы раздела; X_B — концентрация сегрегирующего элемента на границе; a_1, a_0 — атомные размеры сегрегирующих атомов и атомов матрицы соответственно.

Рассмотрим возможное влияние углерода и кислорода на процессы изменения когезионной прочности границ, исходя из размеров атомных радиусов железа и никеля как основы большинства высоколегированных сталей и сплавов со стабильно аустенитной структурой (значения атомных радиусов некоторых элементов, нм [16] соответственно: 0,1411 Fe; 0,1377 Ni; 0,1606 O; 0,1281 C) для кислорода ($a_1/a_0 - 1 > 0 [-\sigma]$), для углерода ($a_1/a_0 - 1 < 0 [+ \sigma]$) $2\gamma \rightarrow [-\sigma]$.

Учитывая положительное значение соотношения ($a_1/a_0 - 1$) для кислорода, можно ожидать уменьшение этим элементом значения когезионной прочности границ в материалах на основе железа и никеля и сопротивляемости образованию трещин DDC в целом.

Аналогичные расчеты показывают, что в противоположность кислороду углерод дает отрица-

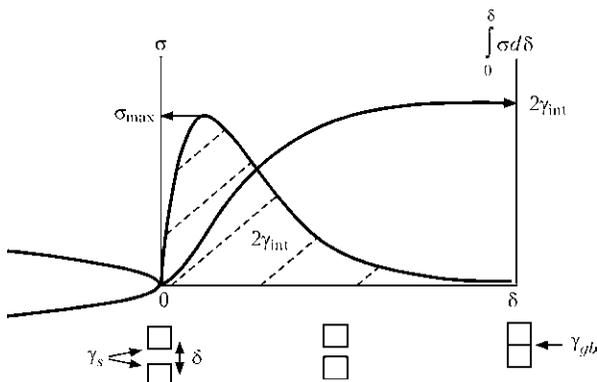


Рис. 8. Модель изменения когезионной прочности σ и когезионной энергии 2γ границ зерен в устье трещины при межзеренном разрушении [12] (γ_s — поверхностная энергия; γ_{gb} — энергия границ зерен; g_{int} — расчетное значение когезионной энергии; δ — раскрытие трещины)

S, C, O, отн. ед.

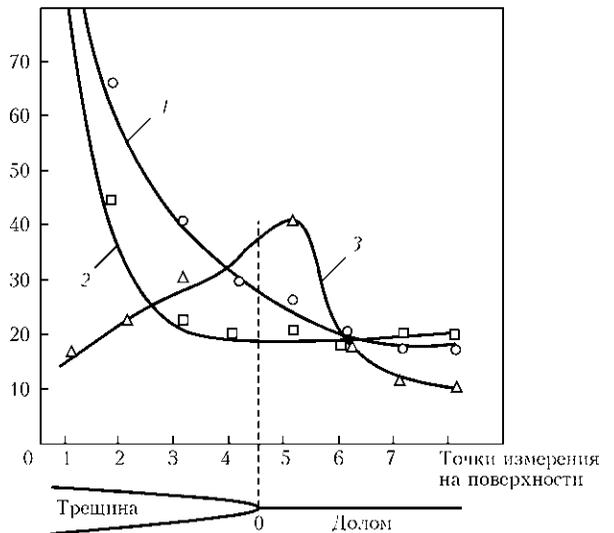


Рис. 9. Характер распределения примесных элементов перед вершиной трещины при высокотемпературном разрушении [13]: 1 — кислород; 2 — углерод; 3 — сера

тельное значение этого соотношения, не уменьшает когезионную прочность границ и не способствует, таким образом, образованию трещин DDC в рассматриваемых классах материалов в соответствии с принятой моделью.

Наряду с параметрами атомов и в соответствии с приведенной формулой, решающее влияние на процессы когезионной прочности оказывает концентрация примесных элементов по границам зерен в результате их сегрегации.

Концентрацию кислорода и углерода на поверхности хрупкого межзеренного разрушения оценивали с использованием Оже-спектроскопии на образцах одноосного растяжения из железоникелевого сплава 34НКД, растянутых в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. при температуре провала пластичности 850°C при скорости деформирования $2,85 \cdot 10^{-4}, \text{c}^{-1}$. Выбор указанного материала определялся отсутствием в нем (в противоположность большинству высоколегированных сталей и сплавов со стабильно аустенитной структурой) хрома,

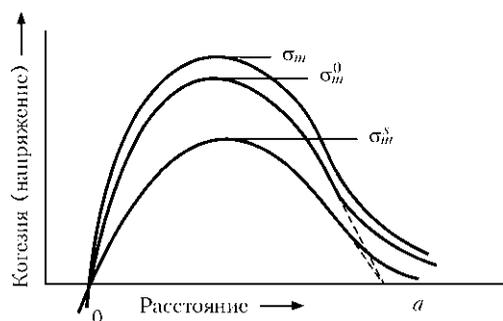


Рис. 10. Изменение когезионного межзеренного напряжения как функции расстояния от вершины трещины [14] (σ_m — когезионная энергия тела зерна; σ_m^0 — когезионная энергия чистой границы; σ_m^s — когезионная энергия границы с примесью; a — расстояние от фронта трещины в поле напряжений)

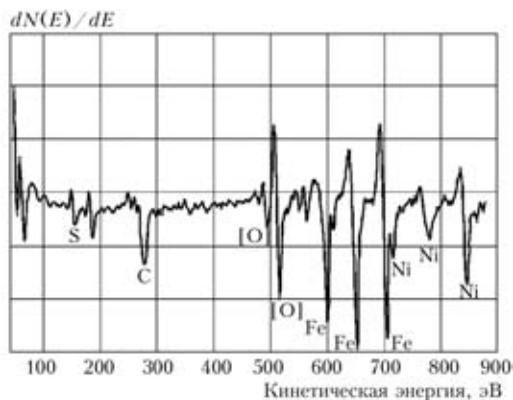


Рис. 11. Энергетический спектр относительного распределения основных легирующих и примесных элементов на поверхности трещины в металле шва сплава типа 34НКД

пик которого в энергетическом спектре Оже-спектроскопа практически совпадает с пиком кислорода и не позволяет разделить содержание этих элементов.

Химический состав сплава 34НКД (по ТУ 14-1-3798–84), используемый для экспериментов, следующий, мас. %: $\leq 0,03$ C; $\leq 0,10$ Mn; $\leq 0,10$ Si; $\leq 0,10$ Ti; $< 0,008$ P; $< 0,01$ S; 34...35 Ni; 1,5...2,0 Co; 9,2...0,4 Cu.

Оценку содержания углерода, кислорода и серы проводили по данным Оже-анализа на приборе LAS-2000 фирмы «Riber» на глубине около 5 нм от поверхности трещины после ее очистки от сорбатов ионным пучком. Энергетический спектр относительного распределения элементов приведен на рис. 11.

Содержание некоторых элементов на поверхности межзеренного разрушения образцов сплава 34НКД, ат. %, следующее: 29,3 C; 34,0 O; 1,2 S.

Анализ результатов показывает, что наблюдается обогащение поверхности границ зерен кислородом, углеродом и серой; исходя из значения соотношения $(a_1/a_0 - 1)$ кислород и сера могут понижать когезионную прочность границ зерен; углерод не способствует понижению когезионной прочности, так как соотношение $(a_1/a_0 - 1)$ имеет отрицательное значение и значение когезионной прочности σ_m не уменьшается (см. формулу); кислород в большей мере по сравнению с серой приводит к потере когезионной прочности, исходя из его повышенного содержания на границе; повышенное по сравнению с серой содержание кислорода можно объяснить высокими параметрами коэффициента диффузии кислорода (см. рис. 7).

Предварительные результаты позволяют высказать гипотезу о возможном механизме образования трещин в основном металле и металле шва сварных соединений высоколегированных сталей в температурном интервале провала пластичности DDC. Вероятно, что образование зародышевых несплошностей микроскопических размеров (рис. 12) способствует не только образованию и

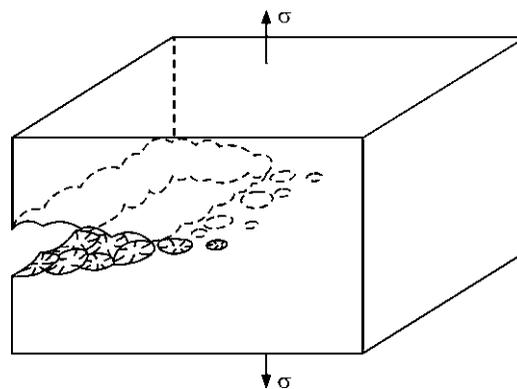


Рис. 12. Модель формирования менисковой нестабильности материала при образовании волнистого характера поверхности разрушения [15]

локализации микропор по плоскости границы между зернами, но и концентрации в них сверхравновесного, сверхкритического содержания примесного элемента, что приводит к практически микрохрупкому разрушению по границам зерен с минимальным проявлением зон пластической деформации.

Выводы

1. Активно диффундирующие примеси такие, как углерод, кислород, водород, фосфор, растворенные в металле, в условиях градиента напряжений и температур при охлаждении металла, перераспределяются между твердым раствором и различными дефектами структуры дислокационного скопления, двойниками, границами зерен, включениями. При этом активируемый процесс образования и перемещения дислокаций в интервале DDC приводит к сверхравновесному обогащению границ зерен примесями. Эффект снижения прочности тем сильнее, чем выше коэффициент диффузии и концентрация элемента при прочих равных условиях, а также степень локализации растягивающих напряжений и деформаций на границе.

2. Не исключено, что при этом могут образовываться очаги жидкой фазы эвтектического происхождения молекулярных размеров, так как имеется тесная связь между скоростью диффузии примесных элементов, активацией процесса при определенных условиях термомеханического воздействия; количеством и расположением микро- и макротрещин в аустенитном металле по границам зерен; характеристиками излома и концентрацией примесных элементов на разрушенных плоскостях при продвижении трещин; высоким процентным содержанием примесей (углерода, кислорода, водорода, серы, фосфора и др.), фиксированными на поверхности трещины. С большой вероятностью можно констатировать, что разрушение в температурном интервале провала пластичности (DDC) происходит по когезионному механизму и методы борьбы с этими



трещинами целесообразно выбирать исходя из этого механизма.

1. Collins M. G., Lippold J. C. An investigation of ductility dip cracking in nickel-based filler materials. Pt 1 // Welding J. — 2008. — 82, № 10. — P. 288–295.
2. The mechanism of ductility dip cracking in nickel-chromium alloy / G. A. Young, T. E. Capobianco, M. A. Penik et al. // Ibid. — 2008. — 87, № 2. — P. 31–43.
3. Capobianco T. E., Hausou M. E. Auger spectroscopy results from ductility dip cracks opened under ultra-high vacuum // Proc. of the Intern. conf. on trends in welding research, 16–20 May, 2005, Callaway Gardens Resort, Pine Mountain, Georgia, USA. — P. 767–772.
4. Lippold J. C., Nissley N. E. Further investigations of ductility dip cracking in high chromium, Ni-base filler metals // Welding in the World. — 2007. — № 9/10. — P. 24–30.
5. Noecker F. F., DuPont J. N. Metallurgical investigation into ductility dip cracking in Ni-based alloys. — Pt II // Welding J. — 2009. — № 3. — P. 62–77.
6. Hot cracking behaviour of high-purity type 310 stainless steels / K. Nishimoto, K. Saida, K. Kiuchi, I. Nakayama // Material Joining process. — [2008]. — (Intern. Inst. of Welding; Doc. IX-H-G98–08).
7. Yushchenko K., Savchenko V. Classification and mechanisms of cracking in welding high-alloy steels and nickel alloys in brittle temperature ranges «Hot cracking phenomena in welds II». — Berlin, Heidelberg: Springer-Verl., 2008. — P. 95–114.
8. Young-Wan Pang, Altstetter G. I. The diffusion and solubility of oxygen in solid nickel // Metal. Trans. A. — 1987. — № 7. — P. 43–50.
9. Rickert H., Steuer R. Electrochemische messung der sauerstoffdiffusion in metallen bei hoeherer temperature // Zeitschrift fuer Physikalische Chemie. — 1966. — 49, № 3–5. — S. 127–137.
10. Pietschmann G., Noky D. Anwendung der sauerstoffpotential — mepechnick in der stahlwerk spraxis // Nene Hutte. — 1988. — № 6. — S. 210–214.
11. Bester H., Lange K. W. Abechatzung mittlerer werte fuer die diffusion vou kohlenstoff, sauerstoff, wasserstoff, stickstoff und schwetel in festem und fluessigem eisen // Archiv fuer das Eisen huettenwesen. — 1972. — № 3. — S. 207–213.
12. Vasatake Yamaguchi. First-principles calculations of the grain-boundary cohesive energy — embrittling or strengthening effect of solute segregation in a bcc FeΣ3(111) grain boundary // Japan Inst. Metals. — 2008. — 72, № 9. — S. 658.
13. Hipsley C. A., Rauh H., Bullough R. Stress-driver solute enrichment of crack-tips during low-ductility intergranular fracture of low-alloy steel // Acta Metallurgica. — 1984. — 32, № 9. — P. 1381–1394.
14. Hondros E. D., Seah M. P. Segregation to interfaces // Intern. Metals Rev. — 1977. — № 12. — P. 288–292.
15. Исследование химического состава диффузионной зоны соединения в твердой фазе из сплава Ti–6%Al–4%V / Д. А. Жебынев, О. Г. Уколова, А. А. Гельман, К. Д. Анурьев. Метод сканирующей Ожэ-электронной спектроскопии // Физ. и химия обработки материалов. — 1985. — № 6. — С. 108–114.
16. King H. W., King H. W. Atomic size parameters for the elements // J. Phase Equilibria. — 1982. — 2, № 4. — P. 527.
17. Porusovanie pasok kovovych skiel pri monotonnom Tahovom zatazovanii / P. Dico, V. Ocelik, V. Hajko et al. // Kovo-ve materialy. — 1987. — 25, № 5. — S. 523–536.

A review has been made of current concepts of the nature of cracking in multilayer welds, or in the HAZ of steels and alloys with single-phase structure, classified as ductility dip cracks (DDC). It is noted that the mechanism of such crack formation is a subject for discussion. A hypothesis of the possible influence of oxygen on the processes of intergranular fracture is set forth. The latter lowers, in the established temperature range, the cohesive strength of grain boundaries and promotes intergranular fracture.

Поступила в редакцию 27.01.2010



X МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ-ВЫСТАВКА «КОРРОЗИЯ-2010»

8–10 июня 2010

г. Львов ФМИ НАН Украины

Тематика конференции

- ✧ фундаментальные аспекты коррозии и коррозионно-механического разрушения
- ✧ водородная и газовая коррозия
- ✧ новые коррозионно-стойкие материалы
- ✧ газотермические, гальванические и другие покрытия
- ✧ ингибиторная и биоцидная защита
- ✧ электрохимическая защита
- ✧ методы исследований и коррозионный контроль
- ✧ противокоррозионная защита оборудования нефтегазовой промышленности
- ✧ противокоррозионная защита энергетического и химического оборудования
- ✧ коррозия и экономические проблемы
- ✧ проблемы подготовки специалистов-коррозионистов.

Тел./факс: (031) 263-15-77

E-mail: corrosion2010@ipm.lviv.ua; <http://www.corrosion2010.ipm.lviv.ua>