



УДК 621.731:669.2/8

КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ОСНОВНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА СВАРИВАЕМОСТЬ МЕДИ

В. А. АНОШИН¹, В. М. ИЛЮШЕНКО¹, А. Н. БОНДАРЕНКО¹, Е. П. ЛУКЬЯНЧЕНКО¹, А. К. НИКОЛАЕВ²

¹ ИЭС им. Е. О. Патона НАНУ. 03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

² ОАО «Институт «Цветметобработка». 119017, г. Москва, Пыжевский пер., 5. E-mail: post@cmet.ru

Широкое применение во многих отраслях промышленности технических марок меди, содержащих различные примеси, требует углубленного анализа их влияния на свариваемость. В настоящей работе проведена комплексная оценка влияния основных примесей на склонность меди к образованию трещин и пор с использованием электронно-фрактографического и рентгеноспектрального анализа, а также разработанных авторами новых методик оценки склонности меди к образованию кристаллизационных трещин. Показано, что одновременное присутствие в меди различных примесей в отличие от бинарной системы медь–примесь уменьшает ее склонность к образованию кристаллизационных трещин. Содержание 0,2 % никеля повышает стойкость меди к трещинообразованию. Установлено, что степень влияния легкоплавких примесей на образование трещин в металле шва и околошовной зоне зависит от их коэффициента распределения. Впервые установлено, что легкоплавкие поверхностно-активные примеси с малым коэффициентом распределения ($K < 0,05$) повышают склонность сварных швов к образованию пор. Полученные результаты исследования позволяют разрабатывать новые сварочные материалы для сварки меди и ее сплавов. Библиогр. 15, табл. 2, рис. 3.

Ключевые слова: медь, примеси, кристаллизационные трещины, поры, электронно-фрактографический и рентгеноспектральный анализ, коэффициент распределения

Медь широко применяется в различных отраслях промышленности, в том числе при изготовлении сварных узлов и конструкций. Практический опыт показывает, что медь при сварке обладает повышенной склонностью к образованию трещин и пор [1–7]. Ранее совместно с институтом «Гипроцветметобработка» (г. Москва) были проведены исследования влияния вредных примесей на склонность к образованию трещин в металле шва на бинарных системах медь–примесь [7]. Некоторые результаты этих исследований представлены на рис. 1.

В настоящей работе приведены результаты исследований влияния различных комбинаций примесей (13 примесей в пределах ГОСТ 859–78

«Медь. Марки» для меди М2) на склонность к образованию кристаллизационных трещин.

Для проведения этих исследований методом математического планирования экспериментов были рассчитаны составы опытных плавок меди с различным содержанием примесей, в институте «Гипроцветметобработка» в вакуумной индукционной печи выплавлены слитки, из которых после прокатки на полосы толщиной 3 мм вырезали образцы типа ЛТПМ (60×25×3 мм). По описанной в работе [7] методике оценивали склонность опытных плавок меди к образованию трещин в металле шва. Химсостав опытных плавок и результаты испытаний приведены в табл. 1.

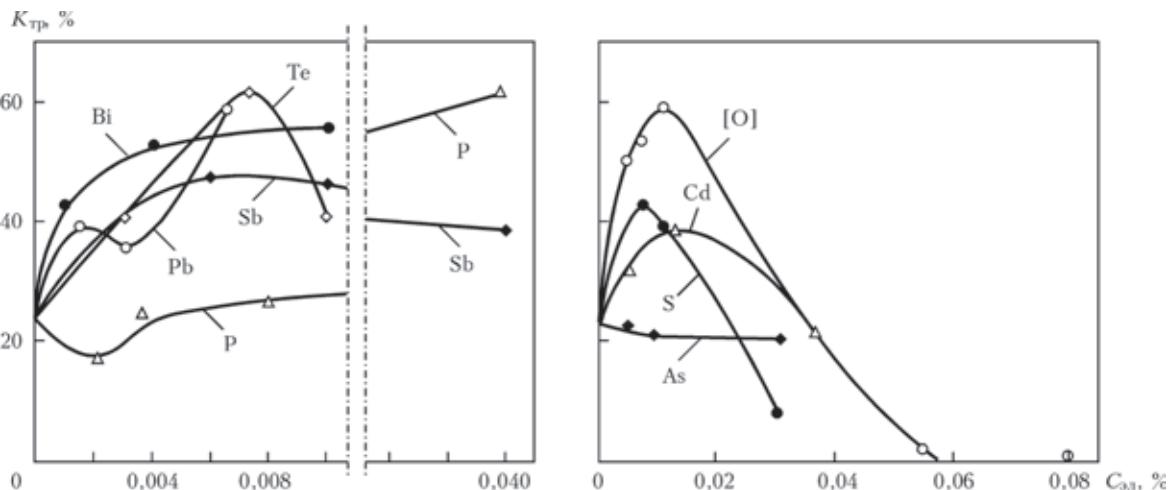


Рис. 1. Влияние примесей на трещинообразование в меди [7]

© В. А. Аношин, В. М. Илюшенко, А. Н. Бондаренко, Е. П. Лукьянченко, А. К. Николаев, 2014



Таблица 1. Расчетное содержание примесей и склонность к трещинообразованию опытных плавок меди

Номер сплава	Содержание, мас. %													$K_{тр}^2$ %, при $v_{ср}^2$ м/ч		
	Bi	S	Pb	[O]	P	Sb	As	Cd	Se	Te	Fe	Ni	Sn	14	8	6
201	0	0	0,005	0,01	0,01	0	0,01	0	0,005	0,005	0,05	0	0,05	27	14	6
202	0,002	0	0	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0,05	21	9	5
203	0	0,005	0	0,01	0,01	0	0	0,01	0,005	0,005	0	0,2	0	23	8	0,5
204	0,002	0,005	0,005	0,01	0,01	0,005	0	0	0,005	0	0,05	0	0,05	41	20	11
205	0	0	0	0	0	0,005	0,01	0,01	0	0,005	0	0	0	26	12	8
206	0,002	0	0,005	0	0,01	0,005	0,01	0	0,005	0,005	0	0,2	0,05	42	22,5	0
207	0	0,005	0,005	0	0	0,005	0,01	0	0,005	0	0,05	0,2	0	31	0,5	0,5
208	0,002	0,005	0	0	0	0	0	0,01	0	0,005	0	0	0	42,5	3,5	2
209	0	0	0,005	0	0	0,005	0	0,01	0	0,005	0,05	0,2	0,05	31	6	6
210	0,002	0	0	0	0	0,005	0	0	0	0	0	0,2	0,05	29	7	6
211	0	0,005	0	0	0,01	0	0,01	0	0,005	0	0	0	0	41	14	6
212	0,002	0,005	0,005	0	0,01	0	0	0	0	0	0	0,2	0	23	5	0,5
213	0	0	0	0,01	0,01	0,005	0	0,01	0	0,005	0,05	0,2	0	27	0,5	0
214	0,002	0	0,005	0,01	0	0	0,01	0,01	0,005	0,005	0,05	0	0	44	4	5
215	0	0,005	0,005	0,01	0	0	0,01	0,01	0,005	0	0,05	0,2	0,05	51	9	0,5
216	0,002	0,005	0	0,01	0,01	0,005	0,01	0,01	0	0	0,05	0	0,05	44	16	13
41	Медь марки М00 по ГОСТ 859–78													23	9	0,5

Как видно из таблицы, совместное присутствие в меди различных примесей уменьшает ее склонность к образованию трещин по сравнению с бинарными системами медь–примесь [7]. Особенно это заметно на примере плавок № 201, 202, 205, что, на наш взгляд, связано с образованием химических соединений между примесями (Bi_2O_3 , Bi_2S_3 , PbO , PbS , $PbSe$, $PbTe$, As_2Te_3 , Cd_3As_2 , $CdSe$, $CdTe$, Se_2Te_3 , Sb_2Se_3) и соответственно снижением их поверхностной активности. Подобное явление наблюдается при сварке малоуглеродистой

стали, когда введение кислорода в металл шва связывало серу в легкоплавкие оксисульфиды, но при этом снижалась поверхностная активность серы и возрастала стойкость к образованию кристаллизационных трещин. Наличие в меди 0,2 % никеля (медь М2, М3 по ГОСТ 859–78) заметно снижает ее склонность к трещинообразованию (см. табл. 1, плавки № 203, 207, 212, 213), а ее стойкость к образованию кристаллизационных трещин находится на уровне меди М00 (плавка № 41). На наш взгляд, это также объясняется образованием химических соединений

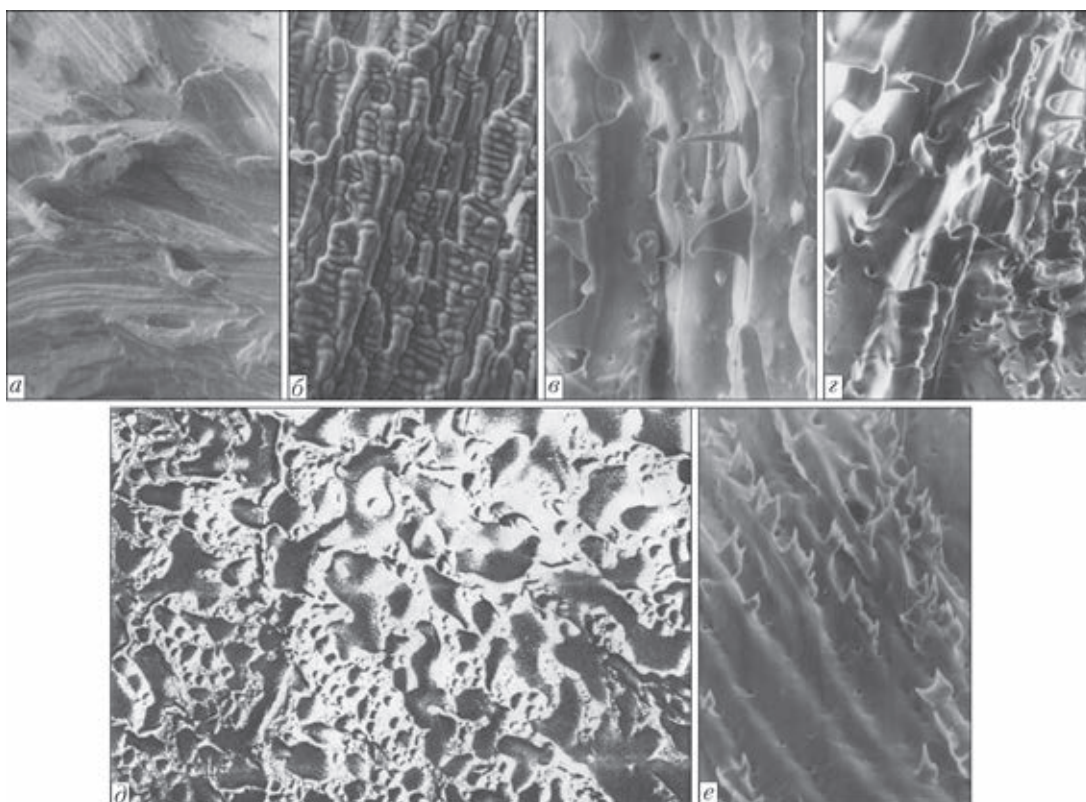


Рис. 2. Типичный межкристаллитный характер трещин (а — $\times 100$), структура поверхности трещин на меди, содержащей висмут (б — $\times 1000$), серу (в — $\times 600$), свинец (г — $\times 800$), селен (д — $\times 12000$), и на меди М1 (е — $\times 800$)



вредных примесей с никелем (NiO, NiSe, NiTe, NiSb, Ni₃P, NiBi).

С целью изучения характера трещинообразования, вызываемого вредными примесями, был проведен электронно-фрактографический и рентгеноспектральный анализ структуры и состава поверхности трещин. Как видно из рис. 2, а, трещины имеют межкристаллитный характер. На поверхности трещин в меди, содержащей вредные примеси (висмут, серу, свинец), наблюдаются следы жидкой фазы в виде каплеобразных отростков, валиков и дендритной корки (рис. 2, б–г). На рис. 2, д представлена жидкая прослойка, содержащая селен; на рис. 2, е — структура поверхности трещины на меди марки М1 без введения каких-либо примесей. Результаты электронно-фрактографического анализа поверхности трещин свидетельствуют о кристаллизационном характере трещин, образующихся при сварке меди.

Рентгеноспектральный анализ состава поверхности трещин показал значительное (на порядок и выше) обогащение жидкой прослойки вредными примесями. Необходимо отметить, что исследуемые легкоплавкие примеси являются поверхностно-активными элементами. Это показали наши расчеты по критерию Жуковичского ($\Delta\sigma = \sigma_{\text{ме}} - \sigma_{\text{пр}} \gg 0$), а также экспериментальные данные [8–11] для некоторых примесей (висмута, свинца, фосфора, сурьмы). Механизм влияния вредных примесей на склонность к образованию кристаллизационных трещин, на наш взгляд, связан с проявлением эффекта адсорбционного понижения пластичности и прочности (жидкометаллического охрупчивания) в результате физико-химического взаимодействия кристаллизующегося жидкого металла, обогащенного вредными примесями, с твердой фазой. Это подтверждается резким охрупчивающим действием жидкого висмута в контакте с медью во время испытаний при повышенных температурах. Такой же охрупчивающий эффект наблюдается при воздействии серы и других поверхност-

но-активных элементов на никель и медь, а также сплав никеля с медью [12].

Для изучения влияния некоторых вредных примесей (висмута, свинца, фосфора) на склонность к образованию трещин в околошовной зоне в ИЭС им. Е. О. Патона в вакуумной индукционной печи были выплавлены слитки бинарного сплава медь–примесь с различным содержанием указанных примесей. Сплавы предварительно прокатывали на полосы толщиной 5 мм. Оценку опытных сплавов проводили по разработанной нами специальной методике [13] на образцах «рыбий скелет» с переменной жесткостью. Образцы сваривали вольфрамовым электродом с неполным проваром в аргоне на различных погонных энергиях.

Из результатов испытаний (табл. 2) видно, что наибольшее отрицательное действие оказывают висмут и свинец (трещины в околошовной зоне образуются на поперечных и продольных надрезах) и в меньшей степени — фосфор, отрицательное влияние которого начинает сказываться только при более высоких концентрациях (> 0,005 %). Наблюдается корреляция между коэффициентом распределения примеси и склонностью к образованию околошовных трещин — чем он ниже, тем больше границы зерен будут обогащены вредной примесью и, соответственно, большей будет склонность к образованию трещин.

Было изучено также влияние висмута и свинца на пористость швов на меди, содержащей 0,04 % фосфора. Результаты испытаний опытных образцов, проплавленных вольфрамовым электродом в аргоне, показали, что при отсутствии висмута и свинца пористость не наблюдается, при 0,003 % Bi обнаружено 10 пор, при 0,003 % Bi и 0,03 % Pb выявлено 20 пор. Таким образом, висмут и его совместное действие со свинцом увеличивают пористость швов даже при малых их концентрациях. На наш взгляд, это объясняется тем, что вследствие низкого коэффициента распределения этих элементов

Т а б л и ц а 2. Склонность к трещинообразованию сварных образцов меди и равновесный коэффициент распределения в них примесей

Содержание примеси, мас. %		Режим сварки						K
		$I_{\text{св}} = 160 \text{ А, } v_{\text{св}} = 17 \text{ м/ч}$		$I_{\text{св}} = 200 \text{ А, } v_{\text{св}} = 23 \text{ м/ч}$		$I_{\text{св}} = 200 \text{ А, } v_{\text{св}} = 26 \text{ м/ч}$		
		$n_{\text{пр}}$	$a_{\text{тр}}, \text{ мм}$	$n_{\text{пр}}$	$a_{\text{тр}}, \text{ мм}$	$n_{\text{пр}}$	$a_{\text{тр}}, \text{ мм}$	
Bi	0,001	++	---	+-	---	+-	10-	0,0001
	0,004	+	13, 15	-+	-- 15	+	- 13-	
	0,1	+	10, 13, 15, 18	+	13, 15, 18	+	10, 13, 15, 18	
Pb	0,005	+	13	+	10, 13	+	10, 13, 15	0,01
	0,01	+	13	+	15	-	13	
	0,05	+	10, 13, 15, 18	+	10, 13, 15, 18	+	10, 13, 15	
P	0,005	-	-	-	-	-	-	0,2
	0,05	+	-	+	10	+	10	

Примечания: 1. $n_{\text{пр}}$ — наличие/отсутствие трещин в продольном надрезе. 2. $a_{\text{тр}}$ — расстояние между поперечными надрезами.

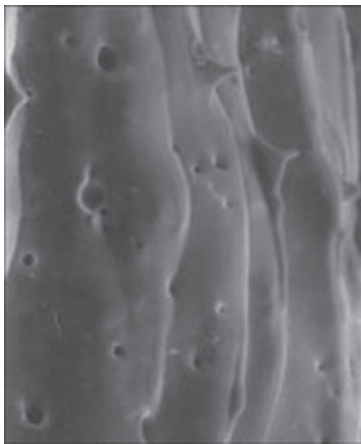


Рис. 3. Поры в жидкой прослойке по границам кристаллитов при наличии примесей с $K < 0,05$ ($\times 1250$)

в меди они существенно (как было отмечено выше, на порядок и больше) обогащают жидкий металл на фронте кристаллизации и на завершающей стадии затвердевания. Являясь поверхностно-активными элементами, они снижают поверхностное натяжение жидкой меди и, тем самым, уменьшают критический радиус газового зародыша:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma M}{\rho RT \ln(c/c_s)} \quad [14],$$

что, в свою очередь, значительно снижает работу его образования:

$$\Delta G_{кр} = \frac{4}{3} \pi r_{кр}^2 \sigma.$$

Кроме того, легкоплавкие примеси с малым коэффициентом распределения вследствие концентрационного переохлаждения способствуют образованию зубчатого (ячеистого) фронта кристаллизации, что также повышает вероятность зарождения пор. Для сравнения влияния примесей на порообразование ниже приведены значения равновесного коэффициента их распределения, рассчитанные нами по диаграммам состояния медь–примесь: $K = 0,0001$ (Bi); $0,002$ (Te); $0,004$ (S); $0,008$ (Se); $0,01$ (Pb); $0,01$ ([O]); $0,036$ (Cd); $0,2$ (P); $0,35$ (Sb).

Электронно-фрактографический анализ показал (рис. 3) наличие микропор (зародышей), образующихся в жидкой прослойке по границам кристаллитов под влиянием примесей с малым коэффициентом распределения ($K \leq 0,05$). При наличии в меди сурьмы ($K = 0,35$) и фосфора ($K = 0,2$) поры не выявлены. Очевидно, что фосфор способствует подавлению порообразования как раскислитель, нейтрализующий вредное влияние кислорода [15].

Выводы

1. Изучение влияния совместного действия различных примесей на склонность меди к образо-

ванию трещин показало, что одновременное присутствие в меди различных примесей, в том числе $0,2\%$ никеля, повышает ее стойкость к трещинообразованию, что, на наш взгляд, обусловлено образованием химических соединений и снижением поверхностной активности примесей.

2. Повышенное содержание в меди висмута и свинца (в пределах ГОСТ 859–78) способствует образованию трещин в околошовной зоне.

3. Степень влияния легкоплавких примесей на образование трещин в металле шва и околошовной зоне зависит от их коэффициента распределения.

4. Впервые установлено, что легкоплавкие поверхностно-активные примеси с малым коэффициентом распределения ($K < 0,05$) повышают склонность сварных швов к порообразованию.

1. Николаев А. К., Костин С. А. Медь и жаропрочные сплавы: Фундамент. справ. – М.: ДПК Пресс, 2012. – 720 с.
2. Коренюк Ю. М. Стойкость против образования трещин в швах, содержащих примеси Bi и Pb при сварке меди // Свароч. пр-во. – 1967. – № 4. – С. 8–10.
3. Абрамович В. Р., Демянцевич В. П., Ефимов Л. А. Сварка плавлением меди и сплавов на медной основе. – Л.: Машиностроение, 1988. – 215 с.
4. Kobayashi T., Kuwana T., Ando M. et al. Gas metal-arc welding of copper // Transact. of JWS. – 1970. – 1, № 1. – P. 61–71.
5. Littleton J., Lammas J., Jordan M. E. Nitrogen porosity in shielded gas arc welding of copper. – Weld. J. – 1974. – 53, № 2. – P. 561–566.
6. Илюшенко В. М. Свариваемость технических марок меди // Прогрессивные методы сварки и наплавки тяжелых цветных металлов и сплавов. – Киев: ИЭС им. Е. О. Патона, 1985. – С. 3–5.
7. Сварка и наплавка меди и сплавов на ее основе / Сост.: В. М. Илюшенко, Е. П. Лукьянченко. – Киев: МА «Сварка», 2013. – С. 202–205.
8. Яцимирский В. К., Вязьмитинова О. М. Поверхностная активность компонентов в сплавах и их каталитические свойства // Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. – Киев: Наук. думка, 1972. – С. 134–136.
9. Влияние паров металлов на поверхностное натяжение твердой меди / А. Г. Григорьев, В. С. Альшевский, А. А. Жуковичкий, Ю. И. Березников // Там же. – С. 171–174.
10. Ниженко В. И., Флока Л. И. Поверхностное натяжение металлов и сплавов: Справ. – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.
11. Семенченко В. К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. – М.: Гос. изд-во техн.-эконом. лит-ры, 1957. – 491 с.
12. Влияние поверхностно-активных элементов на деформационную способность никеля и монеля / В. А. Аношин, С. М. Гуревич, В. М. Илюшенко, В. Н. Баранова // Автомат. сварка. – 1981. – № 7. – С. 46–48.
13. А. с. СССР 747662, МКИ В 23 К 28/00. Способ оценки склонности металлов к образованию трещин / В. А. Аношин, В. М. Илюшенко, А. Н. Бондаренко и др. – Опубл. 15.07.1980; Бюл. № 26.
14. Пацкевич И. Р., Деев Г. Ф. Поверхностные явления в сварочных процессах. – М.: Металлургия, 1974. – 120 с.
15. Свариваемость меди, раскисленной фосфором / В. М. Илюшенко, В. А. Аношин, А. Н. Бондаренко, А. К. Николаев // Автомат. сварка. – 1981. – № 12. – С. 59–60.

Поступила в редакцию 19.06.2014