

## ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ТРЕЩИН

**В. А. АНОШИН, В. М. ИЛЮШЕНКО**

ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины. 03150, г. Киев, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

На основании анализа физико-химических свойств вредных примесей обобщены представления о механизме их влияния на образование кристаллизационных трещин в различных металлах, заключающимся, во-первых, в обогащении ими границ кристаллитов (остаточной жидкости) на последних стадиях затвердевания, во-вторых, в проявлении эффекта адсорбционного понижения прочности и пластичности. Установлено различие характера кристаллизации однофазных и двухфазных (с эвтектикой) сплавов в обогащении границ кристаллитов вредными примесями. Показано, что наибольшее влияние на образование трещин оказывают удельная поверхностная энергия на границе твердый металл – расплав и границ зерен. Установлено, что на повышенную склонность к образованию кристаллизационных трещин могут влиять и поверхностно-активные легирующие элементы, характеризующиеся теми же физико-химическими свойствами, что и вредные примеси. Формула докритического роста трещины, предложенная Е. Э. Гликманом и др. может служить критерием оценки влияния поверхностно-активных элементов на образование кристаллизационных трещин. Библиогр. 36, табл. 2, рис. 9.

*Ключевые слова:* кристаллизационные трещины, вредные примеси, физико-химические свойства, эффект адсорбционного понижения пластичности и прочности, коэффициент распределения, обогащение границ зерен, диаграмма состояния, характер кристаллизации, эвтектика

Кристаллизационные трещины являются одним из часто встречающихся дефектов при сварке и литье различных металлов и сплавов. Обобщенные положения существующей теории образования кристаллизационных трещин (технологической прочности металлов) обсуждались еще в 1960-е годы [1].

Согласно этой теории технологическая прочность металлов зависит от:

- температурного интервала хрупкости (ТИХа);
- деформационной способности в ТИХе;
- темпа деформации (интенсивности нарастания упругопластической деформации по мере снижения температуры), т. е. на образование кристаллизационных трещин оказывают влияние два фактора — металлургический (ТИХ и деформационная способность в нем) и силовой (темп деформации).

Необходимым условием образования кристаллизационных трещин является наличие в металле твердой и жидкой фаз. Однако еще имеются расхождения во взглядах на количество и форму жидкой фазы, вызывающей появление трещин. Достаточно полный обзор по этому вопросу был сделан В. В. Подгаецким [2].

В то же время нет однозначного мнения о механизме влияния межкристаллитных жидких прослоек (остаточной жидкой фазы) на образование кристаллизационных трещин.

Н. Н. Прохоров [3] в результате теоретического анализа процесса деформации сплавов в твердо-жидком состоянии пришел к выводу, что деформационная способность зависит в основном от размеров кристаллитов и толщины жидкой фазы, т. е. он не учитывает физико-химического взаимодействия твердой и жидкой фаз. Ряд авторов (Б. И. Медовар, В. В. Подгаецкий, И. И. Новиков, А. Е. Рунов, И. Р. Пацкевич) высказывали предположение о том, что жидкая фаза может оказывать влияние на образование кристаллизационных трещин вследствие проявления эффекта адсорбционного понижения пластичности и прочности (АПП).

Как отмечал В. В. Подгаецкий [2], влияние поверхностных свойств остаточной жидкости на образование кристаллизационных трещин учел Дж. Борленд в своей обобщенной теории образования горячих трещин. Однако он делает следующие замечания по этой теории [2]: «Вызывает сомнение утверждение о значительном влиянии площади контакта между кристаллитами на возможность возникновения трещин... при наличии жидкой фазы на границах кристаллитов зарождевшие заполненной расплавом межкристаллической трещины энергетически выгоднее, чем в других участках, даже при большем угле  $\theta$  (о чем отмечается в работе И. И. Новикова [5]). Не согласуются с упомянутой теорией и условия образования трещин сульфидного происхождения. Хотя химический состав межкристаллических сульфидных пленок очень отличается от состава ме-

Таблица 1. Некоторые физические свойства рассматриваемых металлов и примесей [10]

Физические свойства	Легирующие элементы				Примеси			
	Fe	Ni	Cu	Al	P	S	Bi	Na
Поверхностное натяжение $\sigma_{пл}$ , МДж/м <sup>2</sup>	1840	1810	1350	914	69,7	42	90	191
Удельная теплота сублимации $P$ , МДж/см <sup>3</sup>	46,0	55,7	43,9	27,8	18,5	14,4	8,8	4,3
Температура плавления, К	1811	1728	1357	932	317,4 (для белого) 870 (для красного)	392	545	371

талла шва, это не предупреждает возникновение кристаллизационных трещин». Однако И. И. Новиков [5] считает, что изменение состава промышленных сплавов путем дополнительного легирования не должно изменять хрупкость, возникающую вследствие эффекта АПП, так как величина поверхностной энергии на границе твердой и жидкой фаз в большинстве сплавов настолько мала, что будет энергия несколько больше или меньше – это практически не имеет значения для механических свойств сплава в твердо-жидком состоянии. На наш взгляд, это ошибочное мнение. Такое расхождение во взглядах свидетельствует о недостаточных теоретических и экспериментальных исследованиях процесса образования кристаллизационных трещин.

Учитывая, что для реальных конструкций диапазон регулирования силового фактора незначителен (жесткость конструкций в большинстве случаев задана и определяется эксплуатационными требованиями, а пределы изменения параметров режима сварки для конкретных изделий также ограничены), наиболее эффективное воздействие на образование трещин можно оказать металлургическим путем. Поэтому рассмотрим влияние металлургического фактора на образование трещин.

Как известно, влияние металлургического фактора на образование кристаллизационных трещин при постоянном режиме сварки определяется в основном химическим составом металла, и в первую очередь наличием вредных примесей [2, 5–9]. Такими примесями являются:

- сера, фосфор в железе и его сплавах;
- сера, фосфор в никеле и его сплавах;
- висмут, свинец, сера, фосфор в меди и ее сплавах;
- натрий в алюминии и его сплавах.

По-видимому, указанные элементы отличаются некоторыми общими физико-химическими свойствами, определяющими их одинаковое специфическое влияние на образование кристаллизационных трещин.

Как известно, физико-химические свойства примесей во многом определяются диаграммой состояния системы металл – примесь. Анализ этих диаграмм показывает, что все они относятся преимущественно к эвтектическому типу с ограниченной (малой) растворимостью примеси в

твердом металле, причем температура плавления эвтектики или химического соединения в системе металл – примесь меньше температуры плавления металла-растворителя. Для всех рассматриваемых примесей характерна высокая поверхностная (адсорбционная) активность. Теоретическую оценку ее производят обычно по совокупности нескольких критериев [10]:

$$\Delta\sigma = \sigma_p - \sigma_n > 0; \tag{1}$$

$$\Delta P = P_p - P_n > 0, \text{ где } P = \frac{L}{V}; \tag{2}$$

$$\Delta T_{пл} = T_p^{пл} - T_n^{пл} > 0, \tag{3}$$

где  $\sigma_p, \sigma_n$  — поверхностное натяжение растворителя и примеси, соответственно;  $P_p, P_n$  — удельная теплота сублимации растворителя и примеси, соответственно;  $L$  — теплота сублимации в точке плавления (Дж/г·атом);  $V$  — атомный объем при температуре плавления (см<sup>3</sup>/г·атом);  $T_p^{пл}, T_n^{пл}$  — температура плавления растворителя и примеси, соответственно.

Если неравенства (1)–(3) соблюдаются, то примесь является поверхностно активной по отношению к данному растворителю. Как видно из табл. 1, оценка рассматриваемых примесей по приведенным выше критериям свидетельствует об их поверхностной активности по отношению, соответственно, к железу, никелю, меди и алю-

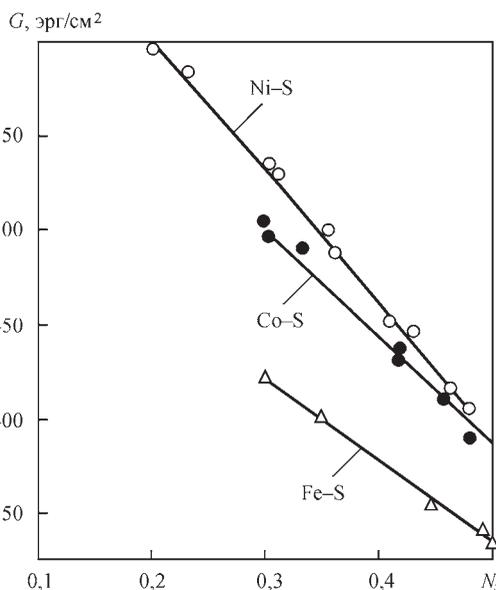


Рис. 1. Влияние серы на поверхностное натяжение железа, никеля и кобальта [11]

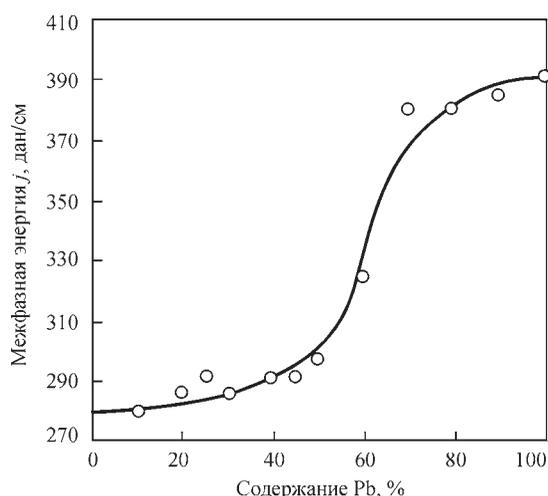


Рис. 2. Межфазная энергия  $j$  на границе меди с расплавами Bi–Pb при 350 °С [12]

минию. Это подтверждается также и экспериментальными данными (рис. 1–4).

Другим общим свойством указанных выше примесей является их малый коэффициент распределения (табл. 2), что способствует повышению их концентрации по границам кристаллитов и усиливает их вредное действие даже при малых концентрациях примеси в металле.

Численные значения коэффициента распределения в табл. 2 приведены по данным работ [14, 15], а также рассчитывались нами по соответствующим бинарным диаграммам состояния [16].

Таблица 2. Равновесный коэффициент распределения  $K_0$  примесей в рассматриваемых металлах

Fe		Ni		Cu			Al
S	P	S	P	Bi	Pb, S	P	Na
0,003...0,03	0,13	≈0,0001	0,02	0,0001	0,01	0,11	0,0014

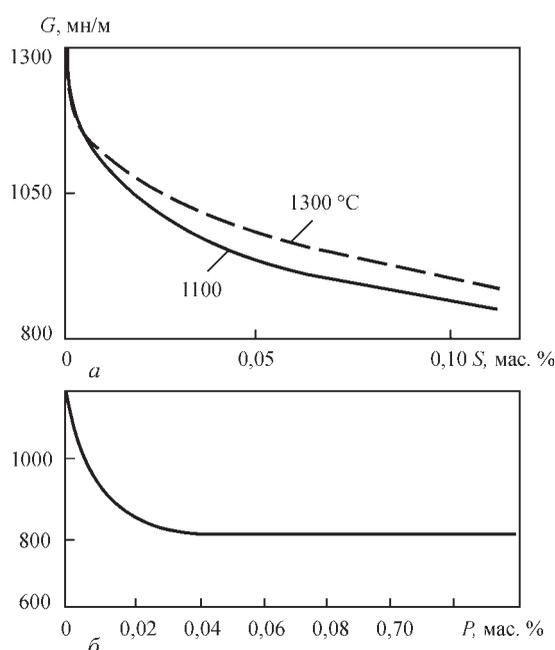


Рис. 3. Влияние серы (а) и фосфора (б) на поверхностное натяжение меди [13]

Таким образом, все рассматриваемые вредные примеси отличаются следующими общими специфическими физико-химическими и термодинамическими свойствами:

- диаграмма состояния системы металл-примесь эвтектического типа с ограниченной (малой) взаимной растворимостью;
- температура плавления примеси, эвтектики или химического соединения в системе металл-примесь меньше температуры плавления металл-растворителя;
- высокая поверхностная (адсорбционная) активность примеси;
- малый коэффициент распределения примеси.

Как известно из физико-химической механики металлов [17] указанные специфические свойства примесей свидетельствуют о том, что в системе твердый металл – жидкая фаза, содержащая поверхностно активные элементы, возможно проявление эффекта адсорбционного понижения пластичности и прочности (частного случая эффекта Ребиндера) или, как иногда его называют, эффекта жидкометаллической хрупкости (ЖМХ).

И действительно, кристаллизационные трещины образуются в процессе деформации металла шва, находящегося в твердо-жидком состоянии, поэтому специфика физико-химического взаимодействия твердого тела с жидкой фазой (выражающаяся в различной адсорбционной активности последней), должна оказывать определенное влияние

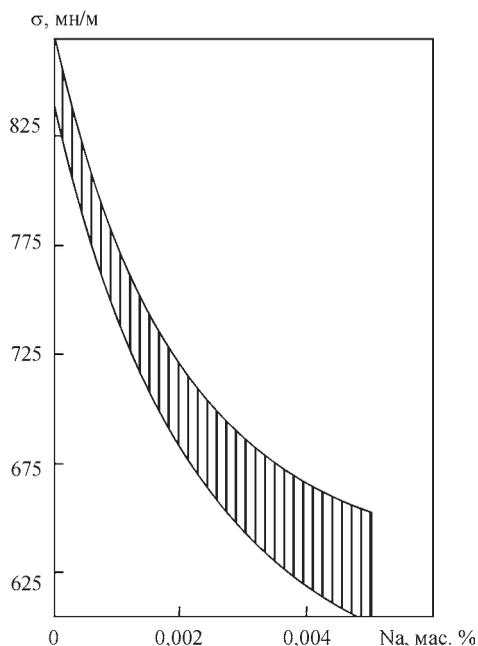


Рис. 4. Влияние натрия на поверхностное натяжение алюминия [13]

яние на деформационную способность металла шва.

С позиции физико-химической механики металлов [14] снижение деформационной способности металла шва можно представить следующим образом:

– в термодинамическом аспекте — поверхностно-активные элементы уменьшают свободную поверхностную энергию твердого тела и тем самым облегчают зарождение трещин;

– в молекулярно-кинетическом аспекте — в процессе физико-химического взаимодействия твердого тела с атомами поверхностно-активных элементов облегчается перестройка и разрыв межатомных связей твердого тела.

Е. Э. Гликманом с сотрудниками [18] проведен цикл экспериментальных и теоретических исследований по выяснению микромеханизма охрупчивающего действия поверхностно-активных расплавов (эффекта Ребиндера). В результате предложена молекулярно-кинетическая модель разрушения при воздействии поверхностно-активного расплава.

Контролирующей стадией разрушения является стадия докритического роста трещин. Ее продолжительность определяет время до разрушения при ползучести и предельную деформацию до разрыва (при растяжении). По достижении трещиной некоторой определенной длины докритический рост кончается и наступает быстрое разрушение. Резкое ускорение роста трещины связано с достижением в пластически деформированной области у вершины некоторой критической деформации, мерой которой служит так называемое критическое раскрытие трещины  $\delta_c$ .

Количественное выражение скорости докритического роста трещин в предложенном механизме охрупчивающего действия поверхностно-активных расплавов определяется формулой [18]:

$$V = A \frac{(\sigma - \sigma^*) \exp\left(-\frac{Q}{KT}\right)}{T},$$

где  $Q$  — энергия активации докритического роста трещин

$$Q = (S_{SL} + S_c)\gamma_{SL} = S_b\gamma_b + H_l - S_c\gamma_{OSL},$$

где  $\sigma$  — деформирующее напряжение;  $\sigma^*$  — пороговое напряжение, при достижении которого зародышевая микротрещина, заполненная расплавом, начинает расти;  $\gamma_{SL}$  — удельная поверхностная энергия на границе твердый металл – расплав;  $\gamma_b$  — удельная поверхностная энергия границ зерен;  $A$  — величина постоянная:  $A = (\omega^{5/3} D_o C_o) / (R^2 h K)$  (обозначения см. в работе [18]).

Наибольшее влияние на скорость докритического роста трещин оказывает величина  $Q$  и, в частности, удельная поверхностная энергия на

границе твердый металл – расплав ( $\gamma_{SL}$ ) и удельная поверхностная энергия границ зерен ( $\gamma_b$ ). С уменьшением  $\gamma_{SL}$  и повышением  $\gamma_b$  скорость роста трещины экспоненциально растет. Так, уменьшение  $\gamma_{SL}$  на 25 % увеличивает скорость роста трещин в 30 раз [18]. Такая резкая зависимость скорости разрушения от величины удельной поверхностной энергии на границе «кристалл–расплав» — важный экспериментальный результат, который на микроскопическом уровне подтверждает основное положение гипотезы адсорбционного понижения прочности (АПП) об определяющей роли снижения поверхностной энергии в облегчении перестройки и разрыва межатомных связей в вершине трещины.

На наш взгляд, предложенная молекулярно-кинетическая модель, объясняющая округивающее действие поверхностно-активных расплавов, наиболее полно отражает имеющиеся экспериментальные данные по влиянию различных физико-химических условий на проявление эффекта АПП.

Обобщая изложенное выше, механизм влияния поверхностно-активных элементов на склонность к образованию трещин, на наш взгляд, можно представить следующим образом:

в процессе кристаллизации металла шва состав жидкой фазы по границам кристаллитов будет изменяться в сторону ее обогащения поверхностно-активными элементами вследствие их малого коэффициента распределения. Максимально достигаемая концентрация поверхностно-активного элемента в жидкой прослойке будет равна величине  $C_o/K_o$ , где  $C_o$  — средняя концентрация элемента в сварочной ванне;  $K_o$  — равновесный коэффициент распределения;

в результате проявления эффекта адсорбционного понижения пластичности и прочности поверхностно-активные элементы снижают деформационную способность кристаллизующегося металла, а также расширяют его температурный интервал хрупкости.

Графически это представлено на рис 5, а на рис. 6 приведены экспериментальные данные.

Б. А. Мовчан также отмечает, что при кристаллизации «на границе между кристаллитами образуется исключительно высокая концентрация примеси» [19].

Имеющиеся экспериментальные данные подтверждают приведенные выше представления. Так, по данным Оже-спектроскопии [20] в меди, содержащей  $\approx 0,003$  % Вi, его концентрация на границах зерен достигает  $\approx 50$  %. По данным работы [21] содержание серы на поверхности трещины в слитках из бескислородной меди составляло  $\approx 0,75$  % при ее концентрации в металле

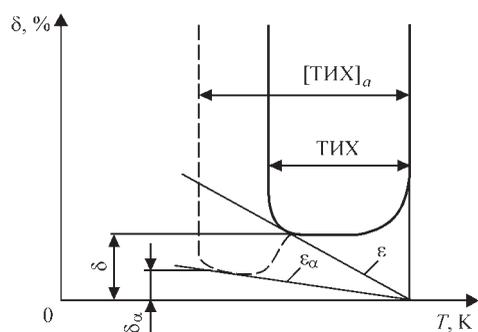


Рис. 5. Зависимость относительного удлинения от температуры кристаллизации (схема)

— 0,002 %. Концентрация серы в швах на стали по границам кристаллитов составляет 10...12 % при ее среднем содержании ≈0,03 % [2].

Исследование методами электронно-фрактографического и эмиссионного рентгеноспектрального анализов морфологии и состава поверхностного слоя горячих трещин, образующихся при сварке монеля, также подтверждает указанное выше: поверхность трещин обогащена, в основном, серой (в 27 раз) [22].

Экспериментальные данные о проявлении эффекта АПП, вызываемого различными поверхностно-активными элементами при сварке, впервые были представлены в работах [23, 24]. Эти данные свидетельствуют о том, что резкое охрупчивающее действие на металлы могут оказывать не только вредные примеси, но при определенных концентрациях и легирующие элементы, которые применяются в качестве эффективных раскислителей, десульфураторов, модификаторов и др., и характеризуются указанными выше физико-химическими свойствами.

Таким легирующим элементом является церий, вызывающий образование кристаллизационных трещин при сварке монель–металла [25].

Исходя из представленного выше механизма влияния поверхностно-активных элементов на образование кристаллизационных трещин, основными металлургическими мерами борьбы с ними являются следующие.

1. Снижение поверхностной активности кристаллизующейся жидкой фазы (повышение  $\gamma_{SL}$ ) за счет:

- уменьшения концентрации вредных примесей;
- связывания примесей в тугоплавкие или поверхностно-малоактивные соединения.

2. Уменьшение поверхностной энергии границ зерен за счет:

- легирования поверхностно-активными элементами;
- изменения прочностных свойств и кристаллической структуры твердой фазы.

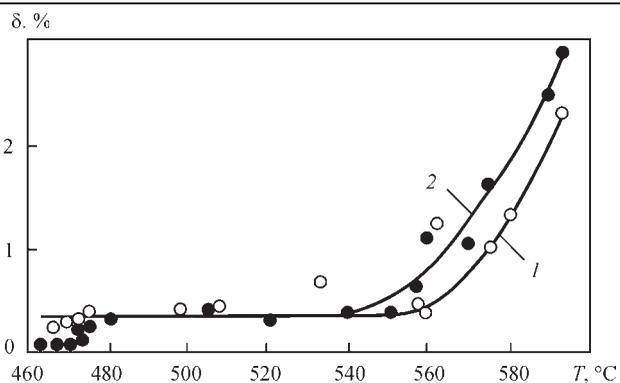


Рис. 6. Влияние содержания натрия в алюминиевом сплаве B95 на относительное удлинение в температурном интервале кристаллизации [5]: 1 — сплав B95; 2 — сплав B95 + 0,0034 мас. % Na

Необходимо отметить, что указанные выше факторы (п. 1) повышают не только поверхностную энергию жидкой фазы  $\gamma_{SL}$ , но и одновременно уменьшают ТИХ.

Рассмотрим примеры использования указанных мер борьбы с кристаллизационными трещинами при сварке различных металлов.

#### 1. Повышение $\gamma_{SL}$

Концентрацию вредных примесей по границам кристаллитов можно уменьшить как за счет применения рафинирующих флюсов (что не всегда эффективно), так и за счет изменения характера кристаллизации сплава. Так, количество жидкой фазы при кристаллизации однофазных сплавов при подходе к температуре солидуса (по основным компонентам) стремится к нулю (рис. 7), а концентрация вредной примеси по границам кристаллитов — к величине  $C_0^m / K_0$  [26] (где  $C_0^m$  — исходная концентрация примеси в металле, а  $K_0$  — равновесный коэффициент распределения). Концентрация примеси в этом случае может быть большой даже при малом исходном содержании в металле, что, в свою очередь, вследствие проявления эффекта АПП, может привести к образованию кристаллизационных трещин. При кристаллизации двухфазных сплавов (эвтектического типа), при подходе к температуре солидуса (эвтектики) количество жидкой фазы не равно нулю, а имеет конечные значения (рис. 7). В результате концентрация примеси по границам кристаллитов на конечной стадии затвердевания будет равна исходной ( $C_0^m$ ), т.е. обогащения границ кристаллитов практически не будет и, тем самым, повысится стойкость против образования кристаллизационных трещин.

Этим, на наш взгляд, можно объяснить более высокую технологическую прочность двухфазных алюминиевых бронз и латуней, а также хромовой бронзы, по сравнению с однофазными сплавами и металлами.

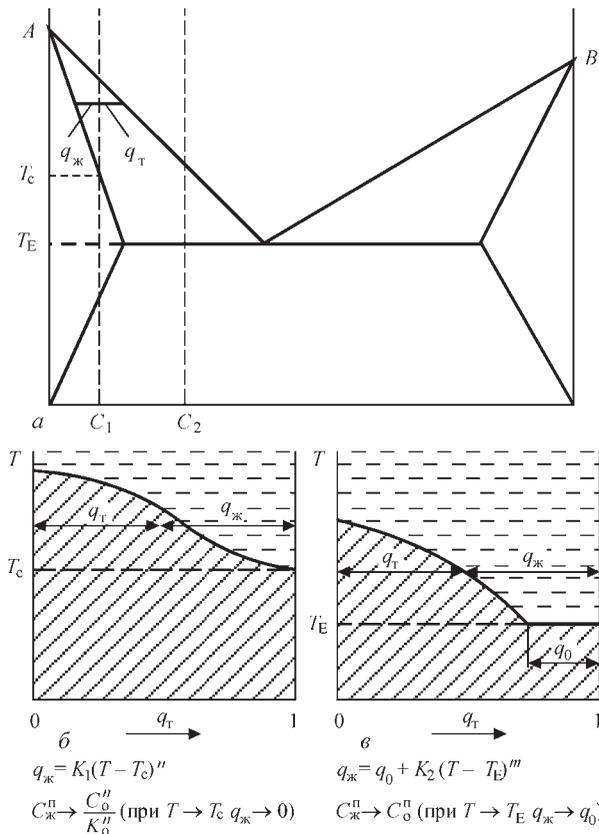


Рис. 7. Схема диаграммы состояния двухкомпонентного сплава (а) и особенности кристаллизации однофазного  $C_1$  (б) и двухфазного  $C_2$  (е) сплавов

Связывая примеси хотя и в легкоплавкие, но поверхностно-малоактивные соединения, можно также повысить стойкость против образования кристаллизационных трещин. Так, например, наличие в низкоуглеродистой стали кислорода уменьшает поверхностную активность серы вследствие связывания ее в оксисульфиды, и, хотя температура плавления оксисульфидной фазы меньше температуры плавления сульфида железа, охрупчивающее действие серы уменьшается и, соответственно, повышается стойкость металла против образования трещин. В. В. Подгаецким и др. [2] экспериментально показано увеличение межфазного натяжения оксисульфидной фазы (уменьшение поверхностной активности), выражающееся в изменении пленочной формы сульфидной фазы на глобулярную при введении кислорода в шов.

В низкоуглеродистой стали также для связывания серы в тугоплавкое соединение ( $MnS$ ) применяют марганец вследствие его малого равновесного коэффициента распределения  $K_{0Mn}^{Fe}$  [14].

Как отмечается в работе [27], Л. Рив, изучая влияние состава металла швов, выполненных электродами, определил, что наименее склонные к трещинам электроды дают наиболее окисленный металл шва (суммарное содержание кислорода от 0,17 до 0,20 %). Наиболее склонные к трещинам

электроды дали швы с минимальным содержанием кислорода (0,05...0,06 %). Это можно объяснить тем, что при содержании кислорода 0,05 % поверхностная активность серы увеличивается в 5...10 раз [28].

2. Уменьшение энергии границ зерен ( $\gamma_b$ )

Легирование металла элементами, снижающими поверхностную энергию границ зерен, при определенной концентрации будет уменьшать вероятность образования кристаллизационных трещин. Так, например, легирование монеля поверхностно-активным элементом — церием — уменьшает  $\gamma_b$ , и тем самым, повышает стойкость швов против образования трещин.

Учитывая связь поверхностной энергии границ зерен  $\gamma_b$  с поверхностной энергией твердого тела  $\gamma_T$  ( $\gamma_b \approx 0,27\gamma_T$  [29]), а также корреляционную зависимость между  $\gamma_T$  твердого тела и его механическими свойствами (пределом прочности, твердостью) [30], можно отметить, что легирование металла упрочняющими элементами увеличит и, при прочих равных условиях, усилит вредное действие примесей, и, соответственно, вероятность образования трещин. Об этом отмечается также в работах [12, 17].

Проведенные нами эксперименты на медно-никелевых сплавах подтверждают сказанное выше [31]. С увеличением содержания алюминия в сплаве повышалась его твердость и, соответственно, склонность к образованию кристаллизационных трещин как в металле шва, так и в околошовной зоне.

3. Уменьшение ТИХа

Наиболее эффективное уменьшение ТИХа будет наблюдаться при легировании металла элементами, во-первых, повышающими температуру солидуса жидкой фазы, и, во-вторых, имеющих малый коэффициент распределения, что обеспечит повышение температуры солидуса при малых концентрациях элемента и практически при неизменной температуре ликвидуса, т. е. уменьшается ТИХ.

Наличие области твердых растворов основного металла и легирующего элемента и поверхностная инактивность последнего будут свидетельствовать об отсутствии в данной системе жидко-металлической хрупкости.

Необходимо также отметить, что элементы с малым коэффициентом распределения имеют диаграмму состояния металл – легирующий элемент эвтектического типа, т. е. при легировании металла таким элементом, при концентрации большей его максимальной растворимости при  $T_{эвт.}$  (когда начинает появляться эвтектика), будет снижаться и концентрация примеси по границам кристаллов и, соответственно, уменьшается поверхностная

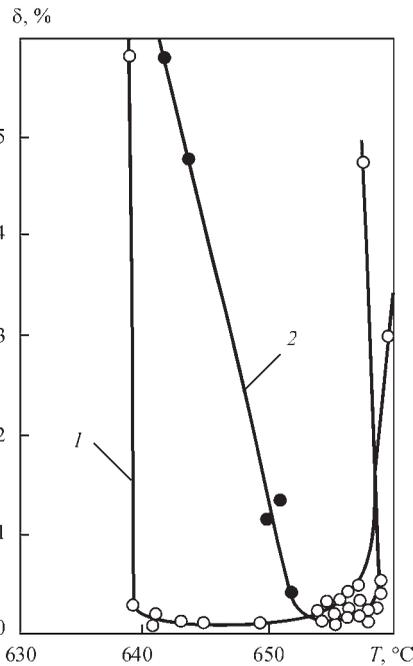


Рис. 8. Влияние содержания железа на относительное удлинение алюминиевого сплава (Al + 1,5 мас. % Mn) в интервале кристаллизации ([5]): 1 — Al + 1,5 % Mn; 2 — Al + 1,5 % Mn + 0,2 % Fe

активность остаточной жидкой фазы. Оптимальная концентрация легирующего элемента определяется экспериментально.

Такими элементами, например, в алюминиевых сплавах и техническом алюминии являются железо (рис. 8), а также никель, церий и скандий.

Диаграммы состояния алюминия с этими элементами приведены в работах [32, 33].

Таким образом, анализируя влияние различных легирующих элементов на изменение поверхностных энергий жидкой фазы  $\gamma_{SL}$  и границ зерен  $\gamma_b$ , в том числе и на характер кристаллизации металла или сплава, можно оценить их влияние на вероятность образования кристаллизационных трещин.

Так, например, вредное влияние углерода при сварке низкоуглеродистой стали можно объяснить следующим образом:

во-первых, углерод повышает поверхностную активность серы в железе (снижает  $\gamma_{SL}$ ) как вследствие своих физико-химических свойств, так и за счет раскисления стали, т. е. уменьшения положительного влияния кислорода;

во-вторых, углерод увеличивает прочностные характеристики твердой фазы, и, соответственно, повышает ее поверхностную энергию.

Резкое повышение склонности к образованию трещин при увеличении содержания углерода в стали более 0,16 % (рис. 9, а) [2] связано, на наш взгляд, с изменением характера кристаллизации, а именно: при концентрации углерода  $\approx 0,10 \dots 0,16$  % количество жидкой фазы на последней стадии затвердевания имеет конечное значение и зна-

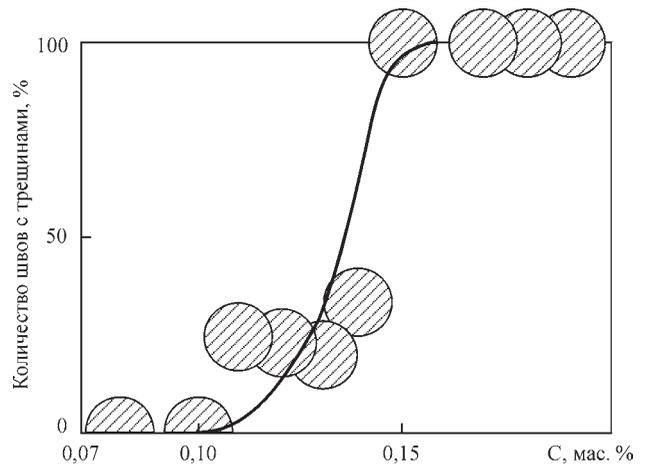


Рис. 9. Зависимость частоты образования кристаллизационных трещин от содержания углерода для угловых швов тавровых соединений низкоуглеродистой стали [2]

чительного обогащения серой по границам кристаллитов не происходит и кристаллизация заканчивается при  $T = 1499$  °C (рис. 9, б) [34]. При содержании  $C > 0,16$  % количество жидкой фазы на конечной стадии затвердевания стремится к нулю, соответственно, резко увеличивается обогащение границ кристаллитов серой (уменьшается  $\gamma_{SL}$ ) и увеличивается ТИХ. Кроме того, появление зерен аустенита приводит к увеличению поверхностной энергии границ зерен ( $\gamma_b$ ). Все это и вызывает резкое повышение склонности низкоуглеродистой стали к образованию трещин при увеличении концентрации углерода  $> 0,16$  %.

Приведенные рассуждения позволяют объяснить также следующий факт. Венгерский металлург Вэре исследовал горячеломкость сплава Al-Si [5]. Он установил, что при содержании 1,6 % Si наблюдается максимальная горячеломкость. В то же время при содержании 1,88 % Si горячеломкость практически нулевая. Этот факт Вэре объясняет залечиванием трещин расплавом. Это возможно при достижении критического количества эвтектики (12...13 %) [5]. При концентрации 1,88 % Si согласно диаграммы состояния Al-Si может образоваться только  $\approx 2$  % эвтектики. Поэтому это объяснение неубедительно, тем более что у Вэре никаких прямых доказательств залечивания трещин расплавом не было [4]. На наш взгляд, этот факт можно объяснить следующим образом: исходя из рис. 7, а также диаграммы состояния Al-Si при содержании 1,6 % Si будет максимальное обогащение Na ( $K^{Na} = 0,0014$ ) и концентрация Na составляет  $C_o / K_o^{Na}$ , а при содержании 1,88 % Si уже есть эвтектика (согласно диаграммы состояния Al-Si [32] уже при 1,65 % Si начинает появляться эвтектика) и обогащение уже не происходит (концентрация Na равна исходной —  $C_o$ ).

Необходимо отметить, что в алюминии и его сплавах натрий является основной причиной об-

разования кристаллизационных трещин вследствие малого коэффициента распределения ( $K_0^{\text{Na}} = 0,0014$ ).

В работе [35] отмечается, что при содержании  $>0,001$  % Na в алюминиевом сплаве 1920 наблюдается 100%-ый брак слитков по трещинам. В алюминии и его сплавах, особенно высокопрочных, на наш взгляд, необходимо ограничивать и контролировать содержание натрия. В то же время в ГОСТ 4784-97 (Al и сплавы алюминиевые деформируемые) он не контролируется, хотя его содержание в алюминиевых сплавах может быть в пределах 0,001...0,03 % [36].

Обобщая изложенное, можно отметить, что формула докритического роста трещины может на наш взгляд, служить критерием оценки влияния элементов на образование кристаллизационных трещин, ее учет может сократить время и расход металла при разработке новых сварочных и свариваемых материалов.

### Выводы

1. На основании анализа физико-химических свойств вредных примесей обобщены представления о механизме их влияния на образование кристаллизационных трещин, заключающимся, во-первых, в обогащении ими границ кристаллитов на последних стадиях затвердевания, во-вторых, в проявлении эффекта адсорбционного понижения пластичности и прочности. Предложена графическая интерпретация этого механизма, иллюстрирующая снижение деформационной способности кристаллизующегося металла и увеличение ТИХа под влиянием поверхностно-активных примесей.

2. Установлено различие характера кристаллизации однофазных и двухфазных (с эвтектикой) сплавов в обогащении границ кристаллитов вредными примесями.

3. Использование молекулярно-кинетической модели разрушения твердого тела при воздействии поверхностно-активного расплава (предложенной Е. Э. Гликманом и др.) позволяет объяснить с единых позиций существующие экспериментальные данные по влиянию различных металлургических факторов на образование кристаллизационных трещин. Показано, что наибольшее влияние на образование трещин оказывают удельные поверхностные энергии на границе твердый металл – расплав ( $\gamma_{\text{SL}}$ ) и границ зерен ( $\gamma_b$ ).

4. Показано, что на повышенную склонность к образованию кристаллизационных трещин могут влиять и поверхностно-активные легирующие элементы, имеющие те же физико-химическими свойства, что и вредные примеси.

5. Формула докритического роста трещины может служить критерием оценки влияния поверх-

ностно-активных элементов на деформационную способность кристаллизующегося металла (на образование кристаллизационных трещин).

### Список литературы

- (1962) Решение совещания по горячим трещинам в сварных соединениях, отливках и слитках. *Сварочное производство*, **11**, 41–43.
- Подгаецкий В. В., Парфессо Г. И. (1977) *Трещины сульфидного происхождения при сварке стали*. Киев, Наукова думка.
- Прохоров Н. Н. (1976) *Физические процессы в металлах при сварке*. Т. 2. Внутренние напряжения, деформации и фазовые превращения, Москва, Металлургия.
- Drezet J.-M., Allehaux D. (2008) Application of the Rappaz-Drezet-Gremaud Hot Tearing Criterion to Welding of Aluminium Alloys. T. Boellinghaus. H. Herold. Care E. Cross Joohn C. Lippald (Eds.) *Hot Cracking Phenomena in Welds II*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 19–37.
- Новиков И. И. (1966) *Горячеломкость цветных металлов и сплавов*. Москва, Наука.
- Brooks J. A., Lambert F. J. (1978). The Effects of Phosphorus, Sulfur and Ferrite Content on Weld Cracking of Type 309 Stainless Steel. *Welding Research Supplement*, May, 139–143.
- Nishimoto K., Saida K., Kiuchi K., Nakayama J. (2011) Influence of Minor and Impurity Elements on Hot Cracking Susceptibility of Extra High-Purity Type 310 Stainless Steels. J. Lippold. T. Böllinghaus. Care E. Cross. (Eds.) *Hot Cracking Phenomena in Welds*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 183–207.
- Bernasovsky P. (2005) Contribution to HAZ Liquation Cracking of Austenitic Stainless Steels. Böllinghaus T. Herold H. (Eds.) *Hot Cracking Phenomena in Welds*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 84–103.
- Аношин В. А., Илюшенко В. М., Бондаренко А.Н. и др. (2014). Комплексная оценка влияния основных примесей на свариваемость меди. *Автоматическая сварка*, **11**, 27–30.
- Ниженко В. И., Еременко В. Н. (1964) О поверхностной активности присадок в жидких металлах. *Порошковая металлургия*, **2** (20), 11–18.
- Вайсбурд С. Е. (1965) Поверхностные свойства бинарных металлических расплавов Fe-S, Co-S, Ni-S. *Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах*. Нальчик, Кабардино-балкарское книжное изд-во, сс. 333–337.
- Ростокер У., Мак-Когги Дис. Маркус Г. (1962). *Хрупкость под действием жидких металлов*. Москва, Изд-во иностранной литературы.
- Ниженко В. И., Флока Л. И. (1981). *Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов*. Москва, Металлургия.
- Тиллер У. А. (1968). Глава IV. Затвердевание. *Физическое металловедение*. Кан (ред.). Вып. II. Фазовые превращения. Металлография. Москва, Мир, сс. 155–226.
- Бартел И., Буринг Э., Хайн. К. и др. (1987). *Кристаллизация из расплавов*. Справочное издание. Москва, Металлургия.
- Хансен М., Андерко К. (1962). *Структура двойных сплавов*. Т.1, 2. Москва, Металлургиздат.
- Лихтман В. И., Щукин Е. Д., Ребиндер П. А. (1962). *Физико-химическая механика металлов*. Москва, АН СССР.
- Гликман Е. Э., Горюнов Ю. В., Дёмин В. М., Сарычев К. Ю. (1976) Кинетика и механизм разрушения меди при деформации в поверхностно-активных расплавах. *Изв. вузов СССР. Физика*, **5**, 7–23.
- Мовчан Б. А. (1970). *Границы кристаллитов в литых металлах и сплавах*. Киев, Техніка.
- Powell B. D., Mukura H. (1973). The segregation of bismuth to grain boundaries in copper-bismuth alloys. *Acta Met.*, **21**, 1151–1156.
- Карманчук В. И., Жердев А. М., Фридман Л. П. и др. (1979). О причинах трещинообразования в бескислород-

- ных медных слитках непрерывного литья. *Цветные металлы*, **6**, 58–69.
22. Аношин В. А., Илюшенко В. М., Лукьянченко Е. П. (2018). Влияние основных примесей на образование трещин при сварке медно-никелевых сплавов и наплавке монель-металла на сталь. *Автоматическая сварка*, **4**, 14–17.
  23. Аношин В. А., Илюшенко В. М., Руденко В. Н. (1973). Влияние серы на образование трещин при сварке монеля и никеля. *Там же*, **11**, 74–75.
  24. Аношин В. А., Гуревич С. М., Илюшенко В. М., Баранова В. Н. (1981). Влияние поверхностно-активных элементов на деформационную способность никеля и монеля. *Там же*, **7**, 46–48.
  25. Гуревич С. М., Аношин В. А., Илюшенко В. М., Витман Д. В и др. (1970). Влияние церия на склонность монель-металла к образованию трещин. *Там же*, **1**, 72–73.
  26. Чалмерс Б. (1968). *Теория затвердевания*. Москва, Металлургия.
  27. Рабкин Д. М., Фрумин И. И. (1950). Причины образования горячих трещин в сварных швах. *Автоматическая сварка*, **2**, 3–43.
  28. Попель С. И., Царевский Б. В., Павлов В. В. и др. (1976). О взаимном влиянии кислорода и серы на их поверхностную активность в железе. *Физическая химия раздела контактирующих фаз*. Киев, Наукова думка.
  29. Задумкин С. Н., Карашаев А. А. (1965). Связь между поверхностными энергиями металлов в твердой и жидкой фазах. *Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах*. Нальчик, Кабардино-балкарское книжное изд-во.
  30. Кузнецов В. Д. (1954). *Поверхностная энергия твердых тел*. Москва, Госиздат.
  31. Илюшенко В. М., Аношин В. А., Бондаренко А. Н. и др. (1980). Некоторые вопросы свариваемости сложнотермических медных сплавов. Докл. I Всесоюзной конф. «Актуальные проблемы сварки цветных металлов». Киев, Наукова думка, сс. 225–229.
  32. Мондольфо Л. Ф. (1979). *Структура и свойства алюминиевых сплавов*. Москва, Металлургия.
  33. Дриц М. Е. и др. (1973). О характере взаимодействия скандия с алюминием в богатой алюминием части системы Al–Sc. *Изв. АН СССР. Металлы*. Москва, Наука, 213–217.
  34. Benz M. G., Elliot J. F. (1961). The auskaite solidus and revised iron-carbon diagram. *Trns Metallurg Soc. AIME*, **221**, 2, 323–331.
  35. Шадрин Г. Г. (1980). Влияние содержания натрия на горячеломкость сплава 1920 системы Al–Mg–Zn. *Технология легких сплавов*, **10**, 12–14.
  36. Ищенко А. Я., Лабур Т. М. (2013). *Сварка современных конструкций из алюминиевых сплавов*. Киев, Наукова думка.
  7. Nishimoto, K., Saida, K., Kiuchi, K., Nakayama, J. (2011) Influence of minor impurity elements on hot cracking susceptibility of extra high-purity type 310 stainless steels. Ed. by T. Boellinghaus et al. In: *Hot Cracking Phenomena in Welds*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 183–207.
  8. Bernavsky, P. (2005) Contribution to HAZ liquation cracking of austenitic stainless steels. Ed. by T. Boellinghaus et al. In: *Hot Cracking Phenomena in Welds II*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 84–103.
  9. Anoshin, V.A., Ilyushenko, V.M., Bondarenko, A.N. et al. (2014) Integrated evaluation of effect of main impurities on weldability of copper. *The Paton Welding J.*, **11**, 24–27.
  10. Nizhenko, V.I., Eremenko, V.N. (1964) On surface activity of additives in liquid metals. *Poroshk. Metallurgiya*, **2**(20), 11–18 [in Russian].
  11. Vajsburd, S.E. (1965) Surface properties of binary metallic melts Fe-S, Co-S, Ni-S. *Surface phenomena in melts and solid phases appearing from them*. Nalchik, Kabardino-Balkarskoe Kn. Iz-vo, 333–337 [in Russian].
  12. Rostoker, U., Mac-Kogi, Dis, Markus, G. (1962) *Brittleness under action of liquid metals*. Moscow, Izd-vo Inostr. Lit. [in Russian].
  13. Nizhenko, V.I., Floka, L.I. (1981) *Surface tension of liquid metals and alloys*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
  14. Tiller, U.A. (1968) Chapter IV: Solidification. *Physical metals science*. Ed. by Kan. Issue II: Phase transformations. Metallography. Moscow, Mir, 155–226 [in Russian].
  15. Bartel, I., Burig, E., Khajn, K. et al. (1987) *Crystallization from melts*. In: Refer. book. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
  16. Khansen, M., Anderko, K. (1962) *Structure of binary alloys*. Vol. 1, 2. Moscow, Metallurgizdat [in Russian].
  17. Likhtman, V.I., Shchukin, E.D., Rebinder, P.A. (1962) *Physical-chemical mechanics of metals*. Moscow, AN SSSR [in Russian].
  18. Glikman, E.E., Goryunov, Yu.V., Dyomin, V.M., Sarychev, K.Yu. (1976) Kinetics and mechanism of fracture of copper at deformation in surface-active melts. *Izv. Vuzov SSSR, Fizika*, **5**, 7–23 [in Russian].
  19. Movchan, B.A. (1970) Boundaries of crystallites in cast metals and alloys. Kiev, Tekhnika [in Russian].
  20. Powell, B.D., Mukura, H. (1973) Segregation of bismuth to grain boundaries in copper-bismuth alloys. *Acta Met.*, **21**, 1151–1156.
  21. Karmanchuk, V.I. et al. (1979) On causes of crack initiation in oxygen-free copper continuous casting ingots. *Tsvetnye Metally*, **6**, 58–59 [in Russian].
  22. Anoshin, V.A., Ilyushenko, V.M., Lukyanchenko, E.P. (2018) Effect of main impurities on formation of cracks in welding of copper-nickel alloys and surfacing of monel on steel. *The Paton Welding J.*, **4**, 11–13.
  23. Anoshin, V.A., Ilyushenko, V.M., Rudenko, V.N. (1973) Influence of sulfur on crack formation in welding of monel and nickel. *Avtomatich. Svarka*, **11**, 74–75 [in Russian].
  24. Anoshin, V.A., Gurevich, S.M., Ilyushenko, V.M., Baranova, V.N. (1981) Influence of surface-active elements on deformability of nickel and monel. *Ibid.*, **7**, 46–48 [in Russian].
  25. Gurevich, S.M., Anoshin, V.A., Ilyushenko, V.M., Vitman, D.V. et al. (1970) Influence of cerium on susceptibility of monel on crack formation. *Ibid.*, **1**, 72–73 [in Russian].
  26. Chalmers, B. (1968) *Theory of solidification*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
  27. Rabkin, D.M., Frumin, I.I. (1950) Causes of hot crack formation in welds. *Avtomatich. Svarka*, **2**, 3–43 [in Russian].
  28. Popel, S.I., Tsarevsky, B.V., Pavlov, V.V. et al. (1976) On mutual effect of oxygen and sulfur on their surface activity in iron. In: *Physical chemistry of contact phase interface*. Kiev, Naukova Dumka [in Russian].
  29. Zadumkin, S.N., Karashaev, A.A. (1965) Relation between surface energies of metals in solid and liquid phases. In: *Surface phenomena in melts and solid phases appearing from them*. Nalchik, Kabardino-Balkarskoe Knizhn. Izd-vo [in Russian].

## References

1. (1962) Decision of meeting on hot cracks in welded joints, castings and ingots. *Svaroch. Proizvodstvo*, **11**, 41–43 [in Russian].
2. Podgaetsky, V.V., Parfesso, G.I. (1977) *Cracks of sulfide origin in welding of steel*. Kiev, Naukova Dumka [in Russian].
3. Prokhorov, N.N. (1976) *Physical processes in metals during welding*. Vol. 2: Internal stresses, strains and phase transformations. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
4. Drezet, J.M., Allehaux, D. (2008) Application of the Rappaz-Drezet-Gremaud hot tearing criterion to welding of aluminium alloys. Ed. by T. Boellinghaus et al. In: *Hot Cracking Phenomena in Welds II*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 19–37.
5. Novikov, I.I. (1966) *Hot brittleness of nonferrous metals and alloys*. Moscow, Nauka [in Russian].
6. Brooks, J.A., Lambert, F.J. (1978) The effects of phosphorus, sulfur and ferrite content on weld cracking of type 309 stainless steel. *Welding Res. Suppl.*, May, 139–143.

30. Kuznetsov, V.D. (1954) *Surface energy of solids*. Moscow, Gosizdat [in Russian].
31. Ilyushenko, V.M., Anoshin, V.A., Bondarenko, A.N. et al. (1980) Some problems of weldability of complexly-alloyed copper alloys. In: Proc. of 1st All-Union Conf. on Current Problems of nonferrous metals. Kiev, Naukova Dumka, 225-229 [in Russian].
32. Mondolfo, L.F. (1979) *Structure and properties of aluminium alloys*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
33. Drits, M.E. et al. (1973) About nature of interaction of scandium with part of Al-Sc system aluminium-rich. *Izv. AN SSSR. Metally*. Moscow, Nauka, 213-217 [in Russian].
34. Benz, M.G., Elliot, J.F. (1961) The austenitite solidus and revised iron-carbon diagram. *Trns. Metallurg. Soc. AIME*, 221(2), 232-331.
35. Shadrin, G.G. (1980) Effect of sodium content on hot brittleness of 1920 alloy of Al-Mg-Zn system. *Tekhnologiya Lyogkikh Splavov*, 10, 12-14 [in Russian].
36. Ishchenko, A.Ya., Labur, T.M. (2013) *Welding of modern structures from aluminium alloys*. Kiev, Naukova Dumka [in Russian].

## ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА УТВОРЕННЯ КРИСТАЛІЗАЦІЙНИХ ТРІЩИН

**В. А. АНОШИН, В. М. ІЛЮШЕНКО**

ІЕЗ ім. С. О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

На підставі аналізу фізико-хімічних властивостей шкідливих домішок узагальнені представлення про механізм їх впливу на утворення кристалізаційних тріщин у різних металах, що полягають, по-перше, у збагаченні ними границь кристалітів (залишкової рідини) на останніх стадіях затвердіння, по-друге, у прояві ефекту адсорбційного зниження міцності й пластичності. Встановлена відмінність характеру кристалізації однофазних і двофазних (з евтектикою) сплавів частини збагачення границь кристалітів шкідливими домішками. Показане, що найбільший вплив на утворення тріщин виявляють питома поверхнева енергія на границі твердий метал – розплав і границь зерен. Установлене, що на підвищену схильність до утворення кристалізаційних тріщин можуть впливати й поверхнево-активні легуючі елементи, що характеризуються тими ж фізико-хімічними властивостями, що й шкідливі домішки. Формула докритичного росту тріщини, запропонована Е. С. Глікманом та ін. може бути критерієм оцінки впливу поверхнево-активних елементів на утворення кристалізаційних тріщин. Бібліогр. 36, табл. 2, рис. 9.

## EFFECT OF SURFACE-ACTIVE ELEMENTS ON THE FORMATION OF CRYSTALLINE CRACKS

**V.A. ANOSHIN, V.M. ILYUSHENKO**

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine, 11 Kazimir Malevich Str., 03150, Kyiv, Ukraine.

E-mail: office@paton.kiev.ua

Based on the analysis of physicochemical properties of harmful impurities, the notions about the mechanism of their effect on the formation of crystalline cracks in different metals are summarized, which consist, firstly, in their enrichment of crystallite boundaries (residual liquid) at the last stages of solidification and, secondly, in revealing the effect of adsorption reduction of strength and ductility. The difference in the character of solidification of single-phase and two-phase (with eutectic) alloys in the enrichment of crystallite boundaries with harmful impurities was established. It is shown that the specific surface energy at the interface solid metal – melt and grain boundaries have the greatest effect on cracks formation. It was established that also surface-active alloying elements, characterized by the same physicochemical properties as harmful impurities, can influence the increased tendency to crystalline cracks formation. The formula for subcritical crack growth, proposed by E.E. Glikman et al. can serve as a criterion for evaluation of the effect of surface-active elements on the formation of crystalline cracks. 36 Ref., 2 Tabl., 9 Fig.

*Keywords: crystalline cracks, harmful impurities, physicochemical properties, effect of adsorption reduction of ductility and strength, distribution coefficient, enrichment of grain boundaries, state diagram, crystalline pattern, eutectic*

Поступила в редакцію 10.09.2018

### Новая книга

**Титан 2018. Производство и применение в Украине:** Сб. докл. межд. конф. / под ред. проф. С.В. Ахонина. — Киев: Международная Ассоциация «Сварка», 2018. — 168 с.

В сборнике представлен 41 доклад международной конференции «Титан 2018. Производство и применение в Украине» (11–13 июня 2018, г. Киев, ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины), в которых отражены научные достижения и практические результаты в области производства, сварки, обработки и применения титана и его сплавов. Авторами докладов являются известные ученые и специалисты из Австралии, Польши и Украины. Для научных и инженерно-технических работников, занятых в области индустрии титана и его сплавов.

Сборник можно заказать в редакции журнала «Автоматическая сварка».

