

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ АКТИВНОСТИ УГЛЕРОДА НА МИКРОСТРУКТУРУ И ЭФФЕКТЫ НЕУПРУГОСТИ В СПЛАВАХ Fe — C

© 2012 А. Н. Чуканов, А. А. Яковенко

Тульский государственный университет, пр-т. Ленина 92, 300600 Тула, Россия

Поступила в редакцию 20.09.2010 г.

Аннотация. Для проверки гипотезы растворно — осадительного механизма эволюции графитных включений в сплавах системы железо-углерод провели совместный анализ параметров внутреннего трения (ВТ), микроструктурный и фрактальный анализы. Рост объемной и массовой долей графитных включений, а также снижение содержания углерода в твердом растворе считали следствием диффузии атомов углерода к свободным поверхностям графитных включений и их достройке, а также заполнение атомами углерода существовавших и ювенильных поверхностей. На начальных стадиях разрушения микротрещины могут покрываться свободным углеродом, что способствует развитию разрушения.

Ключевые слова: углерод, поверхностная активность, перераспределение, структурно-неоднородные сплавы системы Fe — C, серые чугуны, поврежденные углеродистые стали, трещины, адсорбция, самопроизвольное диспергирование, ускорение разрушения.

ВВЕДЕНИЕ

Образование и рост трещин связаны с энергетическими затратами на развитие свободной поверхности. Снижение поверхностной энергии под влиянием адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ) изменяет энергетику структурных и фазовых превращений, воздействует на механизм и кинетику структурообразования. Углерод также относится к ПАВ. В сплавах Fe — C перераспределение и адсорбция углерода интенсифицируют деформацию, разрушение, самопроизвольное диспергирование элементов структуры. Вследствие этих процессов происходит изменение микроструктуры сплавов, что влечет за собой изменение их физических и механических свойств.

Тонкие физические структурно чувствительные свойства, такие как внутреннее трение (ВТ), позволяют фиксировать и изучать субструктурные изменения, связанные с перечисленными процессами. Помимо этого для количественного описания изменения структуры используют качественный и количественный методы металлографического анализа.

Цель настоящей работы — описать перераспределение углерода в сильно структурно-неоднородном материале (сталь с трещинами или трещиноподобными дефектами или чугун с графитными

включениями различной геометрии), т. е. с мощными локальными зонами (объемами) перенапряжений.

Для решения поставленной цели:

а) провели измерение температурных зависимостей ВТ (ТЗВТ) в диапазоне 293—623 К образцов чугуна марки СЧ15;

б) идентифицировали на ТЗВТ неупругие эффекты и определяли их параметры;

в) провели количественный микроструктурный анализ (оценили объемную и массовую доли графитных включений) «вручную» и с при помощи пакета прикладных программ (ППП) AxioVision;

г) выявляли наличие корреляции параметров неупругих эффектов ВТ с объемной долей графитных включений;

д) описали перераспределение углерода в закаленных серых чугунах с пластинчатым графитом и ферритной матрицей с учетом растворно-осадительного механизма.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

РОЛЬ УГЛЕРОДА В РАЗВИТИИ ПОВРЕЖДЕННОСТИ

В поврежденных сплавах Fe — C возможна реализация «растворно-осадительного» механизма и эффекта Ребиндера [3, 4]. Первый процесс от-

ражает «механическое» влияние перераспределения углерода с образованием свободного графита и дополнительным трещинообразованием на ювенильных поверхностях дефектов поврежденности. Второй — адсорбцию и химическое взаимодействие углерода и элементов микроструктуры.

«Растворно-осадительный» механизм перераспределения углерода

В чугунах и сталях графит возникает во внутренних несплошностях, образующихся при кристаллизации, закалке, термоциклировании, пластической деформации. При нагреве таких сплавов растворимость углерода в железе увеличивается, что ведет к растворению графита и цементита. Из-за нескомпенсированности противоположно направленных потоков углерода и железа на стыке графита и твердого раствора возникают нарушения сплошности [4].

При отжиге железоуглеродистых сплавов происходит растворение графита, сопровождающееся коалесценцией пор. При охлаждении чугуна, из-за снижения растворимости углерода в железе или при графитизации предварительно образовавшегося цементита, происходит выделение графита. Новые графитные включения, как правило, не образуются, а графит растет в порах или отлагается на имеющихся включениях. Освобождение пространства для растущего графитного включения осуществляется механизмом, контролируемым диффузией вакансий [5].

Поверхностная активность углерода проявляется не только на существующей свободной поверхности, но и на образующихся новых свободных поверхностях (ювенильных). Поверхностная активность углерода также проявляется при деформировании чугуна и графитизированной стали, особенно при повышенных температурах, когда достаточно велика подвижность атомов углерода [6].

Причиной образования свободного углерода может явиться не только повышение метастабильности цементита, но и покрытие графитом микротрещин.

В механизме поверхностного влияния углерода большую роль играет концентрация напряжений вблизи графита. В данной работе высокий уровень внутренних напряжений планировали создавать предварительной закалкой образцов серых чугунов. От деформации серых чугунов отказались, чтобы исключить механическое трещинообразование и осаждение углерода на свежих трещинах.

По сведениям различных авторов, коэффициент концентрации колеблется в пределах 1,5—3,5 [3]. В связи с этим деформация уже на начальных этапах локализуется исключительно вблизи выделений углерода (графита). Это приводит к разрушению приповерхностных участков графита. Образование трещин в металлической матрице вблизи графита, облегчается в связи со снижением энергетических затрат на развитие свободной поверхности. Вместе с тем, оно создает отрицательное давление [4], способствующее заполнению образующихся трещин углеродом (графитом). Причиной этого может быть различие в скоростях самодиффузии атомов железа и атомов углерода. Для атомов железа скорость самодиффузии гораздо меньше, чем для атомов углерода. Например, при 960 °С первая меньше второй в 70 000 раз. Из этого следует, что процессом, контролирующим скорость графитизации железоуглеродистых сплавов, является процесс образования в металлической матрице полостей, заполняемых по мере их образования углеродом [6].

Многократный отпуск железоуглеродистых сплавов приводит к накоплению в сплаве дефектов кристаллического строения и субгранул, которые могут способствовать образованию сегрегаций углерода в субмикронесплошностях дислокационного происхождения. Термоциклическая обработка создает микронесплошности, которые обуславливают возникновение сегрегаций углерода в сплавах. В эти микронесплошности атомы углерода попадают в случае, когда происходят сдвиговые процессы в матрице сплава. Результаты микроструктурных исследований не обнаружили каких-либо изменений в микроструктуре сплавов, подвергнутых термоциклированию, по сравнению с отожженными сплавами [5].

Неупругие эффекты и механизмы их формирования в металлах

Фиксировали следующие процессы ВТ: 1) эффекты Снука; 2) эффекты, вызываемые изменением динамики дислокаций в зонах локализации напряжений (деструкционный) [1,7]; 3) затухание, вызываемое дислокационно-примесным взаимодействием (максимумы Снука — Кестера, Хасигути).

Методы количественной оценки структурных составляющих сплава

Измерения ВТ дают косвенную информацию об изменении микроструктуры. Количественную информацию получали микроструктурными мето-

дами количественной оценки структурных составляющих сплава. К ним относят линейный метод определения структурного состава сплава по объему (А. Розиваля) и точечный метод определения структурного состава сплава по объему (А. А. Глаголева) [2]. Эти методы позволили оценить объемную (массовую) долю графита в изученных сплавах. Измерения проводились на микроскопе компании ZEISS при увеличении 2500. Для определения объемной (массовой) доли графитных включений при помощи пакета прикладных программ AxioVision.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследований были образцы серого литейного чугуна марки СЧ15 производства ОАО «Косогорский металлургический завод». Класс чугуна — серый на ферритной основе ГФ2Гр-Гра3-90-Гб.

Образцы серого чугуна подвергали предварительной и последующим термическим обработкам (рис. 1). Предварительной обработкой являлась закалка с нагревом в электропечи до 850 °С, выдержкой в течение 30 мин и охлаждением в воду ($t = 18\text{ °C}$).

Последующая обработка заключалась в многократных (5) отпусках закаленных образцов до температуры 350 °С в течение 2 часов.

Выбор серого чугуна с пластинчатыми графитными включениями и ферритной матрицей и его предварительной обработки обусловлен следующими соображениями:

1. Для контроля перераспределения углерода и адсорбции на свободных поверхностях необходимо иметь эти поверхности и гарантированно обеспечить диффузию к ним углерода с последующей адсорбцией.

2. Указанные процессы обеспечивают наличие графитных включений в сером чугуне. Ферритная матрица гарантировала отсутствие цементита в перераспределениях углерода.

3. Пластинчатая форма графитных включений позволила реализовать структурное моделирование дефектов поврежденности (трещин) в сплавах Fe—C и прогнозировать поведение углерода применительно к реальным трещинам.

4. Для активации подвижности углерода чугун переводили в неравновесное состояние предварительной закалкой.

5. Последующие многократные отпуска обеспечивали релаксацию, базирующуюся на перераспределении углерода. По окончании каждой из термических обработок из образцов подготавливали микрошлифы для качественного и количественного микроскопических анализов.

Одновременно с проведением многократных отпусков проводили измерение ТЗВТ с последующим их анализом. Идентифицировали наблюдаемые неупругие эффекты, определяли их характеристики и величину фона ВТ.

Для фиксации ВТ использовали резонансную методику (ГОСТ 25156-82). Частота изгибных колебаний $f \sim 500\text{—}900\text{ с}^{-1}$. ТЗВТ чугунов измеряли в интервале температур от 293—623 К при скорости нагрева 1,5—2,5 К/мин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Вид ТЗВТ менялся в зависимости от обработки образцов (рис. 2, 3).

В диапазоне 340—380 К фиксировали максимум (Д), который является следствием взаимодействия упругих полей графитных включений и дислокационных скоплений [1]. Температура и энергия активации этого максимума соответствуют параметрам деструкционного максимума

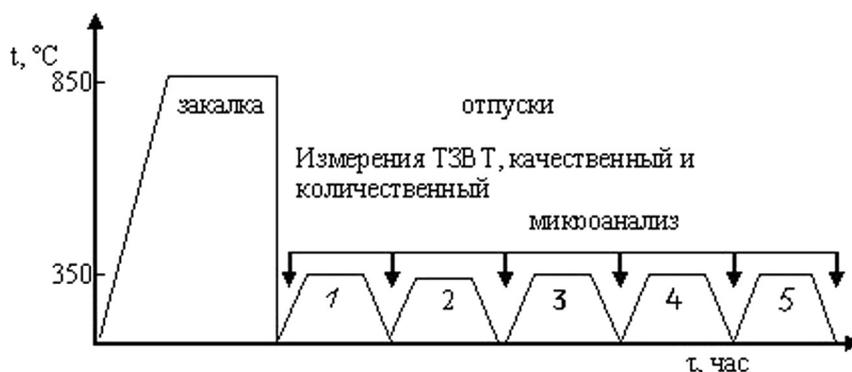


Рис. 1. Схема термической обработки серого чугуна СЧ15 с включенными циклами измерений ТЗВТ и микроанализа

е-типа в деформированных сталях [1, 7]. Оценивали наличие и поведение максимума Снука (Сн) (рис. 2, 3).

Максимум Снука на всех ТЗВТ находится в интервале 360—400 К. Он связан с миграцией атомов углерода и азота в феррите в поле действующих напряжений.

В диапазоне 570—600 К фиксировали комплексное затухание, вызываемое взаимодействием дислокаций с растворенными точечными дефектами, пик Снука — Кестера (СК).

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Параллельно анализировали результаты ТЗВТ и количественного микроскопического анализа (оценки объемной и массовой долей графитных включений). Наблюдали высокий уровень микронапряжений в исходных образцах серого чугуна.

Это подтверждают величины фона ВТ и деструкционного максимума (Д), отражающие общий и локализованный уровень внутренних напряжений (рис. 4). Большое количество углерода в твердом растворе, иллюстрируемое высотой пика Снука, связано с его фиксацией в ходе отливки и графитизирующего отжига (рис. 5). Количество углерода в твердом растворе после закалки остается примерно на том же уровне (рис. 5).

Последующие многократные (5 шт.) отпуска закаленных образцов приводят к снижению уровня микронапряжений, о чем свидетельствует поведение фона ВТ и высоты деструкционного максимума (рис. 4). Содержание углерода в твердом растворе в ходе отпусков снижается. Наиболее интенсивно после первого отпуска и менее интенсивно — в ходе последующих. Это связано с изменением объемной и массовой долей графитных включений (рис. 6).

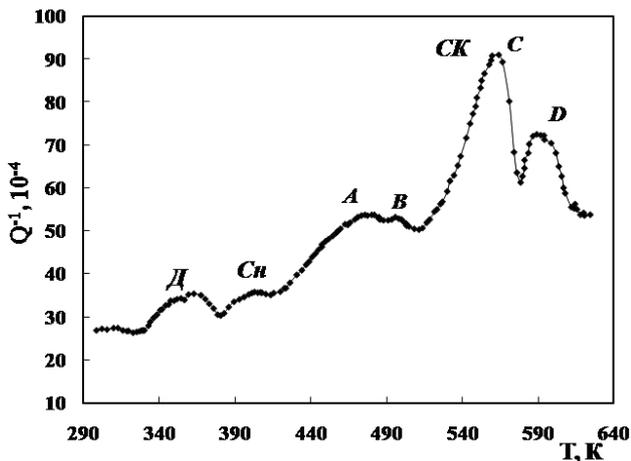


Рис. 2. ТЗВТ СЧ15 после закалки и первого отпуска (350 °С, 3 ч.), $f = 731$ Гц

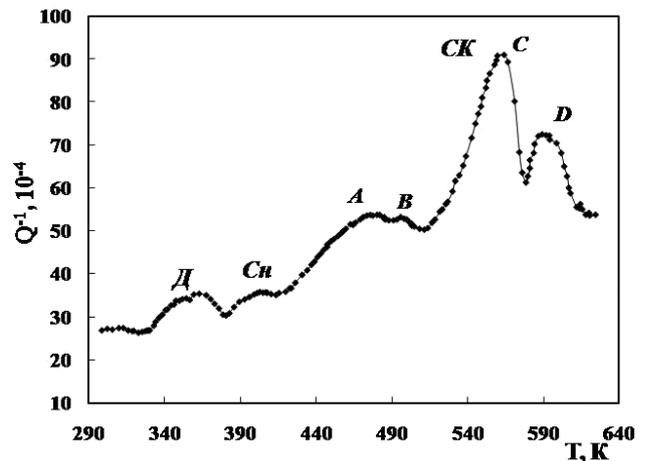


Рис. 3. ТЗВТ СЧ15 после закалки и третьего отпуска (180 °С, 1,5 ч.), $f = 741$ Гц

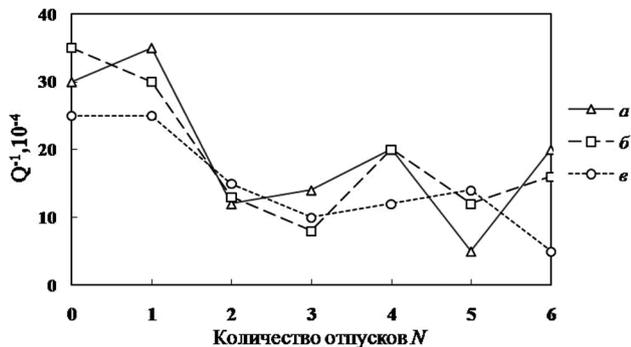


Рис. 4. Зависимость высоты максимумов Снука (а), деструкционного (б) и величины фона ВТ (в) от количества отпусков: 0 — исходное состояние; 1 — закалка; 2 — закалка и отпуск; 3 — закалка и два отпуска; 4 — закалка и три отпуска; 5 — закалка и четыре отпуска; 6 — закалка и пять отпусков

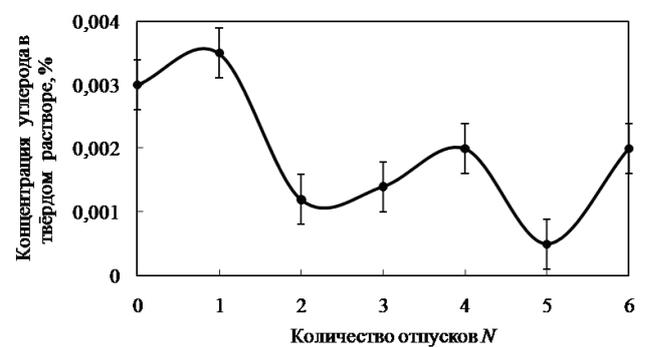


Рис. 5. Изменение содержания углерода в твердом растворе после отпуска: 0 — исходное состояние; 1 — после закалки; 2 — после закалки и отпуска; 3 — после закалки и второго отпуска; 4 — после закалки и третьего отпуска; 5 — после закалки и четвертого отпуска; 6 — после закалки и пятого отпуска

Количество графита увеличивается параллельно с уходом атомов углерода из твердого раствора. Рост объемной и массовой долей графитных включений в закаленном СЧ15 (рис. 6) после отпусков считали следствием диффузии атомов углерода к свободным поверхностям графитных включений и их достройке, а также заполнение атомами углерода существовавших и развившихся микронесплошностей. Об этом же свидетельствует формирующийся резко выраженный микрорельеф поверхности отдельных графитных включений (рис. 7).

Формирующийся микрорельеф поверхностей графитных включений в сплавах Fe — С связан, по-видимому, с перераспределением и адсорбцией углерода. Исследование рельефа поверхности графитных включений серых чугунов после различных термообработок составило предмет фрактального анализа (рис. 8).

ВЫВОДЫ

1. Параллельное изучение параметров ВТ, микроструктуры и фрактальный анализ показали, что перераспределение углерода между твердым раствором и другими структурными элементами подтверждает гипотезу растворно-осадительного механизма эволюции графитных включений.

2. Рост объемной и массовой долей графитных включений, а также снижение содержания углерода в твердом растворе в закаленном СЧ15 после отпусков, считали следствием диффузии атомов углерода к свободным поверхностям графитных включений и их достройке, а также заполнение атомами углерода существовавших и развившихся микронесплошностей.

3. Формирующийся резко выраженный микрорельеф поверхностей графитных включений в сплавах Fe — С связан с перераспределением и адсорбцией углерода. Она интенсифицирует деформацию, самопроизвольное диспергирование и разрушение поверхности графитных включений. Подобное растрескивание поверхности графитных включений отражается на локальном росте параметров деструкционного максимума ВТ после третьего отпуска.

4. Из общих термодинамических соображений, считали, что покрытие графитом поверхности трещин оправдано даже в отсутствие цементита (СЧ на ферритной основе). Химический потенциал углерода в графитной пленке ниже, чем в цементите углеродистой стали. Это означает, что на начальных стадиях разрушения микротрещины

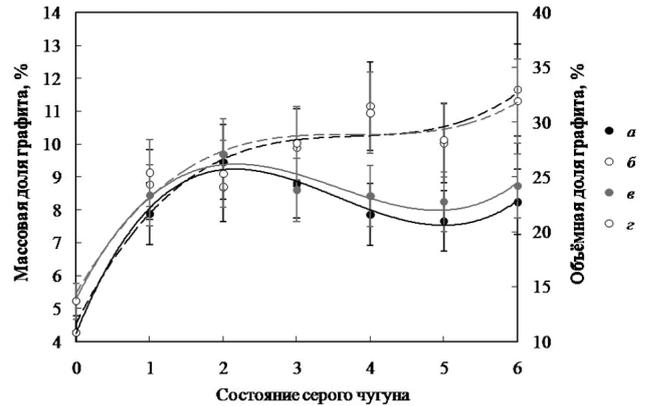


Рис. 6. Зависимость массовой (а, в) и объемной (б, г) долей графитных включений в СЧ15 от состояния: 0 — исходное; 1 — после закалки; 2 — после закалки и отпуска; 3 — после закалки и второго отпуска; 4 — после закалки и третьего отпуска; 5 — после закалки и четвертого отпуска; 6 — после закалки и пятого отпуска. Расчет по точечному методу — (в, г); расчет в ППП AxioVision — (а, б)

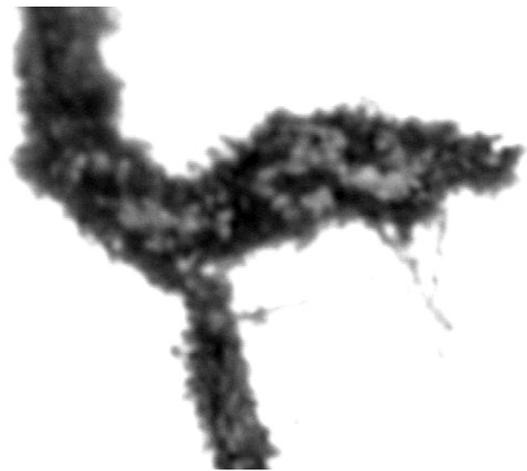


Рис. 7. Вид графитного включения в СЧ15 после закалки и пятого отпуска, $\times 2500$

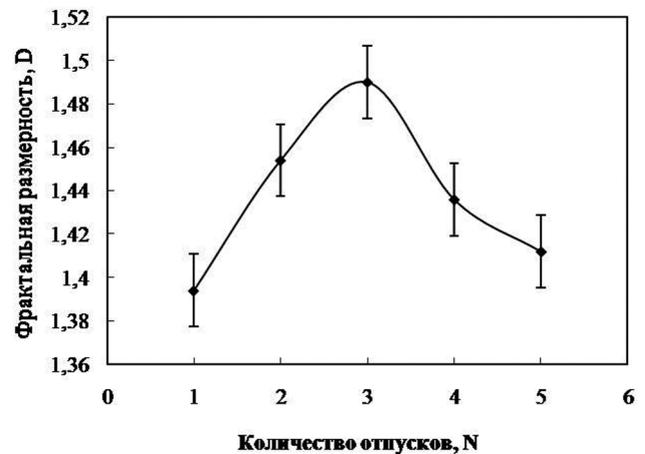


Рис. 8. Зависимость фрактальной размерности графитного включения (D) в СЧ15 от количества отпусков

могут покрываться свободным углеродом, что способствует развитию разрушения, особенно при повышенных температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левин Д. М., Чуканов А. Н., Муравлева Л. В. // Известия ТулГУ. Серия: Физика. 1998. Вып. 1. С. 72—75.
2. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1976. 272 с.

3. Медведева Н. И., Карькина Л. Е., Ивановский А. Л. // ФММ. 2003. Т. 96. № 5. С. 16—20.
4. Панин А. В. // ФММ. 2004. Т. 98. № 1. С. 109—118.
5. Гриднев В. Н., Гаврилюк В. Г. // Металлофизика. 1982. Т. 4. № 3. С. 74—87.
6. Яковлева И. Л., Карькина Л. Е., Хлебникова Ю. В. и др. // ФММ. 2003. Т. 96. № 4. С. 44—56.
7. Левин Д. М., Чуканов А. Н. // Известия ТулГУ. Серия: Физика. 2000. Вып. 1. С. 17—19.

Чуканов Александр Николаевич — д.т.н., профессор кафедры физики, Тульский государственный университет; тел.: (4782) 332442, e-mail: alexchukanov@yandex.ru

Chukanov Alexander N. — grand PhD (Eng.), professor of Physics chair, Tula State University; tel.: (4782) 332442, e-mail: alexchukanov@yandex.ru

Яковенко Александра Александровна — аспирант кафедры физики, Тульский государственный университет; тел.: (4782) 332442, e-mail: AlexYakovenk@gmail.com

Yakovenko Alexandra A. — the post-graduate of Physics chair, Tula State University; tel.: (4782) 332442, e-mail: AlexYakovenk@gmail.com