= ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ =

УДК 669.141.3:620.186.8:539.422.32

ВЯЗКО-ХРУПКИЙ ПЕРЕХОД В СТАЛЯХ ПРИ ОКОЛОСОЛИДУСНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ. II. МЕХАНИЗМ ОХРУПЧИВАНИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

© 2005 г. В. В. Забильский, Р. М. Никонова

Физико-технический институт УрО РАН, 426000 Ижевск, ул. Кирова, 132 Поступила в редакцию 30.12.2003 г. В окончательном варианте – 28.06.2004 г.

На основании экспериментальных результатов, полученных методами высокотемпературных механических испытаний, металлографии, электронно-фрактографических, оже- и РЭС-исследований, показано, что появление вязко-хрупкого перехода в сталях при околосолидусных температурах связано с локальным оплавлением границ зерен. Установлено, что источниками жидкой фазы могут быть как легкоплавкие неметаллические включения различного состава, например, сульфиды FeS-MnS и оксисульфиды FeO-FeS, так и тугоплавкие неметаллические включения (плавление межфазных границ "тугоплавкое включение-матрица"). Указанные процессы приводят к значительному обогащению границ зерен примесями S, P, Si, а также кислородом. Появление жидкой фазы, в сочетании с процессами газовыделения (выделение монооксида СО), вызывает образование в тройных стыках зерен протяженных трубчатых пор диаметром 2–10 мкм. Трубчатые поры играют роль зародышевых трещин, приводящих к хрупкому разрушению в высокотемпературной области. Предложена схема охрупчивания границ зерен при локальном образовании жидкой фазы.

Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению природы высокотемпературной хрупкости сталей, имеющей место при температурах нагрева, близких к температуре солидуса (0.92–0.98*T*_{пл}) [1–4]. Характерными особенностями данного вида хрупкости являются катастрофическое падение высокотемпературных механических свойств, происходящее в узком температурном промежутке, отсут-



Рис. 1. Температурные зависимости механических свойств стали ШХ15: *I* – нагрев до температуры испытания "снизу"; *2* – охлаждение после предварительного перегрева от температуры 1310°С, 3 мин. Штриховая прямая соответствует температуре объемного плавления *T*_{пл}.



Рис. 2. Изменение микроструктуры стали ШХ15 в процессе нагрева (высокотемпературная металлография):

а – 1275°С; б – 1300°С; в – то же после деформации на 2%, ×185.

ствие чувствительности к скорости деформации, а также зернограничный механизм разрушения [1–6]. Отмечено [1], что температура вязко-хрупкого перехода $T_{\rm B/x}$ (температура нулевой пластичности) существенно зависит от химического состава стали. При этом наибольшее влияние оказывают углерод, а также примеси, главным образом сера и фосфор, увеличение содержания которых приводит к снижению $T_{\rm B/x}$. Статистическая обработка полученных авторами экспериментальных данных позволила получить эмпирическую зависимость температуры $T_{\rm B/x}$ от содержания C, S, P, Mn и Si: $T_{\rm B/x} = 1479 - 169[C] - 547[S] -$ - 199[P] - 8[Mn] - 6[Si], °С [1]. Кроме того, температура Т_{в/х} чувствительна к составу среды испытаний, в частности, содержанию остаточного кислорода. Снижение его содержания в испытательной камере за счет изменения степени вакуума или использования кислородного геттера (Cu) повышает температуру $T_{\rm B/x}$ на 5–35°С [2]. При определенных условиях (минимальное содержание в стали примесей S, P, Si, испытание в вакууме при $P = 10^{-2}$ Па, использование кислородного геттера) происходит полное устранение высокотемпературной хрупкости. Отрицательное влияние остаточного кислорода в среде испытаний связано с развитием реакций окисления на границах зерен – образованием неметаллических включений с более низкой температурой плавления [1, 2].

Исследования осуществляли на высокоуглеродистой стали ШХ15 (1% С), отличающейся относительно низкой температурой вязко-хрупкого перехода (T_{в/х} = 129°С). После закалки данная сталь приобретает структуру мартенсита, что позволяет получать зернограничный механизм разрушения в условиях комнатной температуры необходимый для сравнительного фрактографического анализа и анализа химического состава границ зерен. С этой целью применялась методика, предусматривающая резкую закалку образцов от температур: $T < T_{B/x}$, $T \approx T_{B/x}$ и $T > T_{B/x}$. Нагрев образцов под закалку проводили в лабораторной печи типа СНОЛ в защитной атмосфере (аргон). Использовались образцы размером 4×10× ×60 мм. Закалку осуществляли в 10%-ном водном растворе NaCl, охлажденном до температуры – 4°С. Закаленные образцы разрушали ударной нагрузкой, после чего проводили фрактографические, оже- и рентгеноэлектронные исследования поверхности границ зерен. Методика высокотемпературных механических испытаний по определению температуры вязко-хрупкого перехода изложена в работе [1].

Результаты высокотемпературных механических испытаний стали ШХ15 приведены на рис. 1. Катастрофическое падение пластических свойств (вязко-хрупкий переход) происходит при температуре 1290°С (прямая 1). Видно, что при $T < T_{\rm \scriptscriptstyle B/x}$ образец разрушается с высокой пластичностью (ψ = 100%), тогда как при *T* ≥ *T*_{в/х} образец разрушается хрупко, в макроупругой области диаграммы растяжения ($\psi = 0\%$). Хрупкое состояние границ зерен устойчиво в широком интервале температур. Интервал температур охрупчивания ΔT (интервал между температурой нулевой пластичности Т_{в/х} и температурой объемного плавления $T_{\rm пл}$ для рассматриваемой стали составляет довольно значительную величину – 140°С. Для сравнения отметим, что для малоуглеродистой стали 17Г1С (0.23% C) повышенной чистоты величина ΔT составляет 45°С. Испытания исследуемой стали ШХ15 по схеме с предварительным перегревом, предусмат-



Рис. 3. Оже-спектры, полученные с поверхности легкоплавких включений: $a - сульфид FeS-MnS; 6 - оксисульфид FeO-FeS. Температура закалки <math>T = 1295^{\circ}C$, ионное травление поверхностных загрязнений продолжительностью 2 мин.

ривающей нагрев до температуры 1310° С (на 20° С выше температуры охрупчивания границ зерен), выдержку 3 мин и последующее охлаждение до температуры испытания, выявили наличие гистерезиса на температурных зависимостях пластических прочностных свойств (см. рис. 1). А именно, предварительный нагрев до указанной температуры приводит к снижению температуры $T_{\rm B/X}$ на 28° С (прямая 2), что объясняется различием точек плавления и затвердевания жидкой фазы на границах зерен. Очевидно, что величина температурного гистерезиса механических свойств зависит от температуры перегрева, времени выдерж-

ки при этой температуре, а также скорости охлаждения до температуры испытания.

Прямые наблюдения за образованием жидкой фазы осуществляли методом высокотемпературной металлографии. Появление первых порций жидкой фазы соответствует температуре 1275°С, что несколько ниже температуры $T_{\rm B/x}$ (рис. 2а). При этом жидкая фаза располагается преимущественно на границах зерен, в местах расположения неметаллических включений. В процессе деформации, как следствие проскальзывания по границам зерен, происходит распространение жидкости вдоль гра-



Рис. 4. Оже-спектры, полученные с поверхности тугоплавкого включения (микрофотография включения, окруженного "лепестками" жидкой фазы:

а – Оже-спектр с поверхности включения; б – то же с участка растекания жидкости; в – то же с прилегающей нерасплавленной матрицы. Продолжительность ионного травления 50 мин. Высокотемпературная металлография, температура нагрева 1300°С, ×230.

ниц (рис. 26, 2в), что способствует хрупкому разрушению.

На рис. 3 представлены оже-спектры, полученные с оплавленных включений, а также фрагмент одного из таких включений. Анализировали поверхность разрушения образца, закаленного с

Изменение содержания примесей на границах зерен в стали ЩХ15 вблизи температуры вязко-хрупкого перехода (на глубине 20 Å)

Метод анализа	Температура, °С	Содержание элементов, ат. %			
		S	Si	Р	0
РЭС	1265 $(T < T_{\rm B/x})$	1.7	0.2	0.9	50
	1265 $(T \approx T_{\rm B/x})$	2.7	3.1	3.1	66
Оже	1265 $(T < T_{\rm B/x})$	_	-	_	3
	1265 $(T \approx T_{\rm B/x})$	0.3	2.2	_	24

температуры $T > T_{\rm B/x}$. Анализ приведенных спектров свидетельствует о расплавлении включений типа сульфидов FeS–MnS (а) и оксисульфидов FeO–FeS (б). Температура плавления сульфидов FeS–MnS является промежуточной между температурами плавления FeS (1190°С) и MnS (1615°С), оксисульфидов FeO–FeS – между FeO (1368°С) и FeS [7]. Из анализа литературных данных [7, 8] следует, что легкоплавкими включениями в стали ШХ15, температуры плавления которых близки к температуре $T_{\rm B/x}$, могут быть также фосфиды Fe₃P и MnP ($T_{\rm пл} \leq 1190$ °С), фосфат 2CaO · P₂O₅ ($T_{\rm пл} = 1230-1300$ °С), метасиликат MnO · SiO₃ и ортосиликат 2MnO · SiO₂ ($T_{\rm пл} = 1290-1300$ °С).

Источниками жидкой фазы могут быть и более тугоплавкие включения. На рис. 4 изображено одно из таких включений, окруженное "лепестками" жидкой фазы. Приведенные оже-спектры получены с различных участков, а именно,



Рис. 5. Характерный рельеф вокруг включения, иллюстрирующий появление высоких механических напряжений на межфазной границе. Высокотемпературная металлография, температура нагрева 1300°C, ×450.

участков плавления, а также с неоплавленной поверхности образца: спектр "а" – из центра неметаллического включения, спектр "б" - непосредственно с участка жидкой фазы, спектр "в" - с прилегающей неоплавленной матрицы. Поскольку на спектре "а" присутствуют значительные пики Fe, Ti, O, наиболее вероятно, что анализируемое включение представляет собой титанат железа FeO · TiO₂, температура плавления которого составляет 1370°С [9], что на 80°С выше температуры вязко-хрупкого перехода исследуемой стали. Из анализа спектров "б" и "в" видно, что участок растекания жидкости и прилегающая неоплавленная матрица практически не отличаются по химическому составу. Это означает, что в данном случае плавится не само включение, а окружающая включение матрица. Указанное происходит, вероятно, как следствие возникающих при высокотемпературном нагреве высоких механических напряжений. О локализации механических напряжений свидетельствует деформация на межфазной границе, что фиксируется металлографически в виде характерного рельефа вокруг включения, который наблюдается при высокотемпературном нагреве даже в отсутствие внешней нагрузки (рис. 5). Причиной повышения напряжений на границе раздела между включением и матрицей является различие их механических свойств (твердости, пластичности), кристаллографического строения и др. [10].

Результаты анализа химического состава границ зерен образцов, закаленных от различных температур, представлены в таблице. Химический анализ, выполненный методами РЭС- и ожеспектроскопии, показывает, что при температуре вязко-хрупкого перехода на границах зерен происходит скачкообразное повышение содержания примесей S, P, Si, также кислорода. Различия объясняются различной локальностью анализируеАмплитуда оже-сигнала, отн. ед.



Рис. 6. Оже-спектры, иллюстрирующие изменение химического состава границ зерен вблизи температуры *Т*_{в/х}:

I – граница зерна, *T* = 1265°С (*T* < *T*_{B/X}), время ионного травления поверхности 1 мин (глубина травления 20 Å); 2 – то же, *T* = 1295°С (*T* ≈ *T*_{B/X}); 3 – тело зерна, *T* = 1295°С (*T* ≈ *T*_{B/X}).

мой поверхности применяемых методов. А именно, в методе оже-спектроскопии диаметр микрозонда составляет 0.3 мкм, тогда как метод РЭС позволяет получить интегральную картину химического состава. По данным рентгеноспектрального анализа, концентрация примеси S увеличивается от 1.7 ат. % при температуре $T = 1265^{\circ}$ С ($T \le T_{B/x}$) до 2.7% при $T = 1295^{\circ}$ С ($T \approx T_{B/x}$); Si – соответственно от 0.2 до 3.1%; P – от 0.9 до 3.1%. Коэффициент обогащения границ зерен β по отношению к телу зерна соответственно возрастает от 85 до 135 для серы, от 0.42 до 6.46 для кремния и от 90 до 310 для фосфора. Кроме того, границы зерен содержат значительное количество кислорода, причем с ростом температуры нагрева ко-



Рис. 7. Поверхность разрушения образцов стали ШХ15, закаленных от различных температур: $a-д - T = 1310^{\circ}C (T > T_{B/X}); e - T = 1265^{\circ}C (T < T_{B/X}); a, 6 - \times 1280; в-д - \times 3500; e - \times 1800; в-д - видны трубчатые поры, образовавшиеся при <math>T \ge T_{B/X}; e -$ при $T < T_{B/X}$ трубчатые поры отсутствуют.

личество O₂ на границах зерен возрастает от 50 (температура закалки 1265°С) до 66 ат. % (1295°С). Вероятными причинами столь высокого содержания кислорода является недостаточная чистота инертной среды, используемой при нагреве образцов под закалку, а также то, что разрушение анализируемых образцов осуществлялось на воздухе. Методом оже-спектроскопии, в отличие от РЭС, при температуре закалки 1265°С ($T < T_{\rm B/X}$) зернограничные сегрегации примесей S, P, Si не

обнаружены (рис. 6, спектр 1). При температуре 1295°С ($T \approx T_{\rm B/x}$, спектр 2), границы зерен обогащены S, Si, O, причем наиболее интенсивная зернограничная сегрегация наблюдается для примеси кислорода. Концентрация кислорода при этой температуре на границе зерна (на глубине 40 Å) составляет 24 ат. % (на отдельных границах до 58%), тогда как в матрице (на внутризеренном участке излома) – не более 3 ат. % (спектр 3).



Рис. 8. Оже-спектры, полученные с различных участ-ков поверхности разрушения:

I – область поры до ионного травления поверхностных загрязнений; *2* – то же после ионного травления на глубину 40 Å; *3* – тройной стык без поры (ионное травление не проводилось). Температура закалки *T* = 1310° C (*T* > $T_{\text{в/x}}$).

Очевидно, что столь значительное обогащение границ поверхностно-активными примесями является следствием интенсивного развития процессов плавления, а также растворения неметаллических включений (сульфидов, оксидов, оксисульфидов и др.). О существенном влиянии рассматриваемых примесей на температуру Т_{в/х} указывают результаты предыдущих работ авторов [1, 2], в том числе полученные на стали 37ХНЗА особовысокой степени чистоты (суммарное содержание примесей <0.004%), у которой появление вязко-хрупкого перехода в условиях вакуума не обнаружено. Кроме того, как было показано в [1], устранение вязко-хрупкого перехода может быть достигнуто результате предварительного высокотемпературного отжига в вакууме (сталь 17Г1С высокой степени чистоты), что обусловлено трансформацией неметаллических включений в процессе отжига, а именно - повышением температуры плавления неметаллической фазы.

Данные фрактографического анализа поверхности разрушения исследуемой стали ШХ15 (разрушение при комнатной температуре после закалки от $T > T_{\rm B/x}$) также подтверждают, что источниками жидкой фазы на границах зерен являются неметаллические включения (рис. 7а, 7б). Кроме того, вдоль тройных стыков зерен обнаружены поры, имеющие характерную (трубчатую) форму. Поперечный размер пор – 2–10 мкм (рис. 7в–7д). Указанные поры носят единичный характер – в изломе сечением 4×10 мм обнаруживали от 2 до 4 пор. После закалки от более низкой температуры – 1265°С ($T < T_{B/x}$) трубчатые поры, как и следы жидкой фазы на границах зерен, не обнаружены (рис. 7е). Аналогичные трубчатые поры были обнаружены и на поверхности высокотемпературного разрушения стали 17Г1С [1].

Образование трубчатых пор при температурах вязко-хрупкого перехода является важным в объяснении механизма хрупкого разрушения. Данные поры могут играть роль зародышевых тре-



Рис. 9. Схема образования жидкой фазы и порообразования на границах зерен.

щин, вызывая катастрофическое падение высокотемпературных пластических свойств сталей. Источником образования трубчатых пор может являться процесс газовыделения. В кислородсодержащей среде вероятно взаимодействие оксида железа FeO с растворенным углеродом с последующим образованием на границах зерен монооксида CO: FeO + C \leftarrow Fe + CO \uparrow . Образование CO при температурах вблизи вязко-хрупкого перехода может приводить к значительным локальным давлениям по границам зерен, следовательно, к развитию порообразования. О возможности газовыделения монооксида углерода СО при температурах вязко-хрупкого перехода свидетельствуют результаты оже-анализа, выполненные непосредственно со стенок трубчатых пор. Характерные оже-спектры представлены на рис. 8. Анализ выявил значительное обогащение поверхности пор углеродом – до 93 ат. % (спектр 1), которое сохраняется на уровне 37ат. % при глубине стравливания 350 Å. Хотя указанное значение может быть существенно завышено из-за различия скорости ионного травления в области поры и более ровной зернограничной поверхности, тем не менее, обогащение углеродом поверхности пор является весьма высоким. В условиях отсутствия поры в тройных стыках количество углерода значительно меньше – 31 ат. % (спектр 3). На поверхности границ зерен вне стыка) содержание углерода в среднем составляет 13 ат. %. Отметим, что при оже-анализе в условиях комнатной температуры на границах зерен фиксируется так называемый "чистый" углерод, о чем свидетельствует графитовая, а не карбидная форма оже-пика. Наличие "чистого" углерода возможно в результате реакции разложения CÔ по реакции: $2CO \leftrightarrow CO_2 + C$ (катализатор – Fe), протекание которой наиболее вероятно при температурах ниже 720°С, т.е. при охлаждении образцов [11]. Косвенным подтверждением протекания процессов газовыделения при исследуемых температурах является также обнаруженное нами сильное влияние среды испытаний на температуру вязко-хрупкого перехода [2].

Механизм образования жидкой фазы и порообразования на границах зерен схематически обобщен на рис. 9. Состояние границ зерен при $T < T_{B/x}$ иллюстрируется схемой "а". Схема "б" соответствует состоянию $T = T_{\rm B/x}$, которая характеризует образования жидкой фазы на границах зерен. Источниками жидкой фазы, как было показано, выше, являются неметаллические включения. Плавление легкоплавких неметаллических включений, а также плавление межфазной границы "тугоплавкое включение-матрица" и/ил растворение неметаллических включений приводят к обогащению границ примесями S, P, Si, O и снижению температуры плавления прилегающих участков. Кроме того, в углеродсодержащей стали в тройных стыках происходит образование поры, которые возникают в результате высокого локального давления при выделении монооксида СО. При наложении механических напряжений развивается процесс проскальзывания по границам зерен, свойственный высокотемпературной деформации (рис. 9в). В результате происходит быстрое распространение трубчатой поры (трецины) в плоскости границ зерен, ослабленных присутствием жидкой фазы, вызывая катастрофическое падение пластических и прочностных свойств стали практически до нулевых значений.

Заметим, что образование жидкой фазы на границах зерен было обнаружено и в других сталях, например, в высоколегированных вольфраммолибденовых инструментальных сталях типа Р6М5, Р18. В этом случае образование жидкой фазы происходит по другому механизму – в результате растворения зернограничных карбидов и последующего формирования карбидной эвтектики [3, 12, 13]. Процесс также сопровождается значительным обогащением границ зерен примесью серы (до 6.8 ат. %, главным образом на границе "карбид-матрица"), что соответствует коэффициенту обогащения границ зерен $\beta = 409$ [12].

выводы

1. Появление вязко-хрупкого перехода в низколегированных сталях связано с локальным оплавлением границ зерен, которое развивается главным образом в местах расположения неметаллических включений. Источниками жидкой фазы являются как сравнительно легкоплавкие неметаллические включения различного состава (сульфиды, оксисульфиды, силикаты, фосфиды, фосфаты), так и тугоплавкие включения. В последнем случае образование жидкой фазы происходит в результате плавления межфазной границы тугоплавкое включение–матрица.

2. Развитие процессов плавления и/лили растворения неметаллических включений при $T > T_{B/x}$ приводит к значительному росту концентрации примесей на границах зерен, в первую очередь S, P, Si, O.

3. Появление жидкой фазы в сочетании с процессами газовыделения (выделением монооксида СО) может приводить к образованию единичных трубчатых пор диаметром 2–10 мкм, которые играют роль зародышевых трещин, приводящих к хрупкому разрушению.

Авторы выражают благодарность канд. физ.мат. наук Ф.З. Гильмутдинову за помощью в проведении РЭС-исследований, канд. физ.-мат. наук А. Кадиковой, А. Мараткановой – оже-спектральных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Забильский В.В., Никонова Р.М. Вязко-хрупкий переход в сталях при околосолидусных температу-

рах. І. Влияние примесей // ФММ. 2000. Т. 89. № 4. С. 96–102.

- 2. Забильский В.В., Никонова Р.М., Маклецов В.Г. Влияние среды испытаний на зерно-граничную хрупкость сталей при околосолидусных температурах // Материаловедение. 1999. № 8. С. 7–12.
- 3. Забильский В.В., Никонова Р.М. Высокотемпературная хрупкость сталей при околосолидусных температурах (состояние проблемы) // МиТОМ. 1999. № 6. С. 19–25.
- 4. Никонова Р.М., Забильский В.В. Вязко-хрупкий переход в сталях при околосолидусных температурах (обзор). М., 1998. 44 с. Деп. в ВИНИТИ 01.07.98, № 2028-В97.
- Weinberg F. The ductility of continuously-cast steel near the melting point-hot tearing // Metal. Trans. 1979. V. 10B. № 6. P. 219–227.
- 6. Скок Ю.Я. Механические свойства при температурах вблизи солидуса. Препринт. Киев: ИПЛ АН УССР, 1983. 66 с.

- 7. Губенко С.И. Трансформация неметаллических включений в стали. М.: Металлургия, 1991. 224 с.
- 8. Спектр А.Г., Зельбет Б.М., Киселева С.А. Структура и свойства подшипниковых сталей. М.: Металлургия, 1980. 264 с.
- Нарита К. Кристаллическая структура и свойства неметаллических включений в стали / Пер. с яп. М.: Металлургия, 1969. 191 с.
- Бокштейн Б.С., Копецкий Ч.М., Швиндлерман Л.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. М.: Металлургия, 1986. 224 с.
- 11. Фромм Е., Гербхардт Е. Газы и углерод в металлах. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
- Тойдорова К.С., Забильский В.В., Кремнев Л.С. Зернограничное разрушение стали Р6Ь5 при околосолидусных температурах // ФММ. 1992. № 5. С. 95–100.
- Тойдорова К.С., Забильский В.В., Кремнев Л.С. Фактографическое и Оже-электронное исследование механизма разрушения стали Р6М5 // МиТОМ. 1993. № 4. С. 20–23.