

С.Н.Поляков, Н.И.Падун, Л.Г.Тубольцев, В.Д.Верболюз

**ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ ПРИ
РАЗВИТИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАТИМОЙ ОТПУСКНОЙ
ХРУПКОСТИ**

Институт черной металлургии НАН Украины

Выполнены исследования изменения свойств легированной стали при развитии высокотемпературной обратимой отпускной хрупкости. Показано, что процесс выделения карбидов из пересыщенного α -твердого раствора является ответственным за охрупчивание стали по механизму обратимой отпускной хрупкости..

В середине XX века академиком НАНУ К.Ф.Стародубовым был предложен ряд новых энергосберегающих процессов термического упрочнения стального проката, созданы нетрадиционные процессы и технологическое оборудование для упрочнения массовых видов проката из конструкционных сталей путем термической обработки [1–4]. Исследованиями было установлено, что в процессе деформационной и термической обработки стали происходит более равномерное распределение элементов по зерну аустенита, повышается растворение вредных примесей, располагающихся в приграничных зонах, создается благоприятная суб- и дислокационная структура. В это же время было обнаружено, что при высокотемпературном отпуске легированной стали возникает явления обратимой отпускной хрупкости, вызывающее существенное снижение ударной вязкости материала. В производственных условиях были выработаны практические меры борьбы с этим явлением: быстрое охлаждение после высокого отпуска, легирование стали молибденом или вольфрамом, снижение содержания примесей, особенно фосфора. В научном плане высказывались различные предположения, объясняющие явление отпускной хрупкости, однако они были многовариантны и природа самого явления в то время не была установлена.

В проведенных авторами исследованиях установлено, что развитие обратимой отпускной хрупкости сопровождается изменением физических свойств стали, свидетельствующим о распаде α -твердого раствора, что приводит к снижению ударной вязкости материала. Проводили исследование таких физических свойств, как коэрцитивная сила, удельное электросопротивление и твердость по Брюнеллю, результаты которые использованы для объяснения развития процесса обратимой отпускной хрупкости.

Химический состав исследуемой стали с содержанием углерода 0,75–0,77% , легированной марганцем, кремнием, ванадием, хромом и никелем приведен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав стали, выплавленной в электропечи.

№ плавки	Содержание элементов, %							
	C	Si	Mn	Cr	V	Ni	S	P
1	0,77	0,25	1,74	0,16	—	—	0,024	0,006
2	0,76	1,7	0,78	0,11	—	—	0,03	0,02
3	0,76	0,26	0,71	0,1	—	—	0,03	0,025
4	0,77	0,27	0,74	0,14	0,19	—	0,03	0,022
5	0,75	0,25	0,78	1,76	—	—	0,025	0,027
6	0,75	0,27	0,78	0,12	—	1,86	0,025	0,025

Заготовки под образцы Менаже (размером 10,5x10,5x50 мм) из прутков, полученных прокаткой опытных слитков стали, подвергались термической обработки в режиме: нормализация, закалка (табл.2), низкотемпературный отпуск (80–100⁰С) для предотвращения влияния посторонних факторов; высокотемпературный отпуск при 650⁰С по двойному циклу (рис.1) с получением материалов в вязком и хрупком состояниях. Коэрцитивная сила, удельное электросопротивление и твердость измерялись на шлифованных ударных образцах без надреза. Результаты исследования прошли статистическую обработку. Относительная ошибка измерения коэрцитивной силы составляла 1,8%, удельного электросопротивления – 1,4%, твердости –1,2%.

Таблица 2. Режимы нормализации и закалки исследуемых образцов

№ плавки	Нормализация с выдержкой 1 час		Закалка с выдержкой 30 мин			
	Температура, ⁰ С	Балл зерна	Температура, ⁰ С	Охлаждающая среда	Структура	HRc
1	830	6–7	830	масло	мартенсит	60
2	900	7–8	900	масло	мартенсит	58
3	750	7–8	760	вода–масло	мартенсит	62
4	900	6–7	900	вода–масло	мартенсит	59
5	930	7	930	серная кислота	мартенсит	58
6	800	7–6	800	масло	мартенсит	61

В результате физических процессов, происходящих в металле при охрупчивании, изменяется объем стали, что является одной из важных характеристик распада α -твердого раствора. С целью определения изменения объема стали при охрупчивании на плавках 2 и 5, проведены дилатометрические исследования в интервале температур 20–700⁰С по схеме: пирос–вязкий; пирос–хрупкий; вязкий–хрупкий.

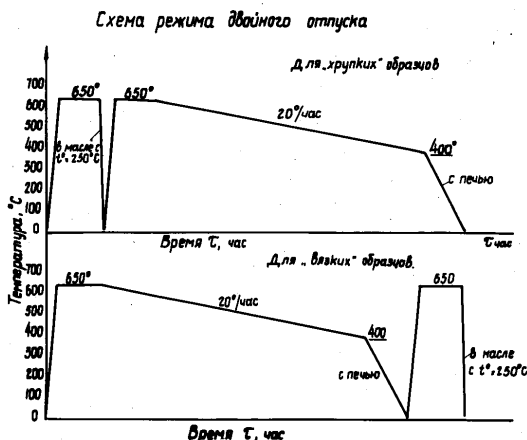


Рис.1. Схема режима двойного отпуска.

Склонность к отпусчной хрупкости определялась по методике «среднего температурного сдвига» [6] с фиксацией на кривых хладноломкости точек с 20% вязкого и хрупкого излома.

Травление образцов для металлографических исследований проводилось в реактиве насыщенного эфира-водного раствора пикриновой кислоты [5].

Физические свойства исследуемой стали.

Развитие охрупчивания для всех плавков стали сопровождается ростом коэрцитивной силы H_c (табл.3.)

Таблица 3. Результаты измерения коэрцитивной силы, удельного электросопротивления и диаметр отпечатка при измерении твердости на образцах в вязком и хрупком состояниях.

Но мер пла вки *	Коэрцитивная сила, эрстед		Удельно электросо- противление, $\rho \cdot 10^5$ ом.см		Диаметр отпечатка, мм	
	Вязкое состоя- ние	Хрупкое состоя- ние	Вязкое состоя- ние	Хрупкое состоя- ние	Вязкое состоя- ние	Хрупкое состоя- ние
1	13,98	15,34	2,386	2,348	1,91	1,86
2	*	*	3,91	3,90	1,9	1,895
3	13,65	14,29	2,031	1,995	1,97	1,96
4	14,7	15,93	2,073	2,047	1,83	1,81
5	23,71**	23,93	2,42	2,37	1,72	1,715
6	11,8	12,8	2,495	2,448	1,931	1,925

Примечание: * данные плавки 2 не приведены из-за разброса значений; ** с увеличением числа замеров в 4 раза различие становится значимым;

Определение значимости разницы H_c для вязкого и хрупкого состояний плавков 5 и 2 проведено по методике К.А.Браунли [6]. При увеличении количества замеров в 4 раза для плавки 5 разница между средними значениями H_c вязкого и хрупкого состояний (рис.2а) становится значимой с

вероятностью 99,5%. Для плавки 2 эта разница значима с вероятностью 99,9%. Для плавок 1,3,4,6 такой расчет не проводился, поскольку частотные кривые показали четкое различие H_c (рис.2.б).

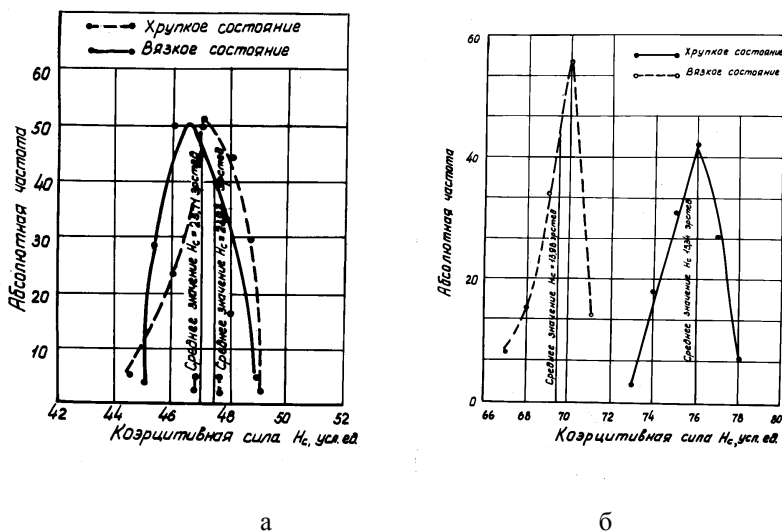


Рис.2. Частотное распределение значений коэрцитивной силы H_c для различных плавки. а – плавка 5, б – плавка 1 (для плавки 3,4,6 частотные кривые аналогичны)

Учитывая, что предварительная термическая обработка перед высокотемпературным отпуском по двойному циклу (нормализация, закалка, отпуск при 80-100°C) исключает влияние остаточных напряжений, можно предположить, что повышение коэрцитивной силы в хрупком состоянии связано с наличием выделений новой фазы определенной степени дисперсности.

Удельное электросопротивление ρ (табл.3) на образцах в вязком состоянии выше, чем в хрупком, что объясняется распадом пересыщенного α -твердого раствора при медленном охлаждении. Значимость разницы $\Delta\rho$ для хрупкого и вязкого состояний находится в пределах 95–98%.

О развитии процессов дисперсионного твердения при охрупчивании стали свидетельствует более высокая твердость по сравнению с вязким состоянием (табл.3). Значимость разницы твердости в вязком и хрупком состояниях находится в пределах 90–95%.

При изучении дилатограмм образцов плавки 5 установлено, что при температуре выше 560°C вязкие образцы испытывают меньшее изменение объема по всем трем схемам дилатометрических исследований. Аналогичные результаты получены при испытаниях образцов плавки 2, с той лишь разницей, что охрупчивание стали начинается при 540°C.

Металлографические исследования показывают четкое травление границ бывшего аустенитного зерна на хрупких образцах всех исследованных плавок стали. Наблюдается связь между степенью травления границ зерен и склонностью стали к охрупчиванию. На образцах плавки 5 границы зерен интенсивные, четкие и непрерывные. В стали плавок 6, 4 и особенно 3 границы зерен разорваны (в виде цепочки). В вязком состоянии границ бывшего аустенитного зерна не наблюдается.

Итак, если при охрупчивании происходит выделение новой фазы, на что указывает изменение физических свойств, то:

1. в стали, наиболее склонной к отпускной хрупкости (плавка 5), таких выделений больше и они более мелкодисперсны;

2. новая фаза, скорее всего, является карбидами, т.к. работами [7,8] установлено интенсивное воздействие используемой при травлении пикриновой кислоты на соединения углерода.

Испытания на ударную вязкость.

Результаты анализа кривых хладноломкости приведены в табл.4. Исследуемый материал обеспечивает широкий набор данных по степени охрупчивания (+8 – +120°C), что в сравнительном анализе физических свойств дает ценный материал для понимания природы обратимой отпускной хрупкости.

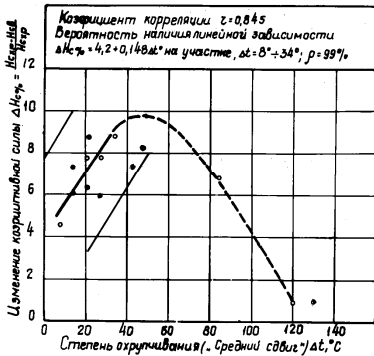
Таблица 4. Результаты испытаний стали на ударную вязкость

Номер плавки	Критическая температура хрупкости, °C*		Средний температурный сдвиг, °C
	Вязкое состояние	Хрупкое состояние	
1	+15	+30 – +40	34
2	+15 – +30	+80	83
3	+25	+30	8
4	+50	+70	20
5	+80	+190	120
6	+30	+40	28

Примечание: *определялось по первым признакам хрупкости в изломе.

Результаты проведенных испытаний подтверждают определяющую роль выделения новой фазы в развитии процесса обратимой отпускной хрупкости [9]. Рассмотрим это утверждение более детально. Представления о связи структуры стали и коэрцитивной силы сводятся к рассмотрению двух факторов: количества и размеров выделяемой фазы и наличия напряжений в отдельных областях. Специальная термическая обработка в проведенных исследованиях гарантировала отсутствие остаточных напряжений при получении вязкого состояния стали. Поэтому тот факт, что в хрупком состоянии коэрцитивная сила H_c выше, чем в вязком, свидетельствует о наличии выделения новой фазы в процессе развития отпускной хрупкости. Это подтверждается данными по изменению удельного электросопротивления, твердости и объема образцов в dilatометрических

исследованиях. Однако, в литературе имеется высказывание о том, что выделение новых фаз при развитии охрупчивания является лишь сопутствующим, второстепенным фактором и не отвечает за процесс обратимой отпускной хрупкости [10,11]. Подтвердить ответственность выделения новой фазы за охрупчивание может наличие связи между изменением физических свойств и степенью охрупчивания. На рис.3 и 4 представлены зависимости между степенью охрупчивания и изменениями коэрцитивной силы ΔH_c и удельного электросопротивления $\Delta \rho$.



Участки графиков, лежащие в зоне степеней охрупчивания выше $\Delta t = 34^\circ\text{C}$ из-за ограниченного количества данных методами математической статистики не обрабатывались и нанесены пунктиром.

Рис.4 Связь между изменением удельного электросопротивления и степени охрупчивания

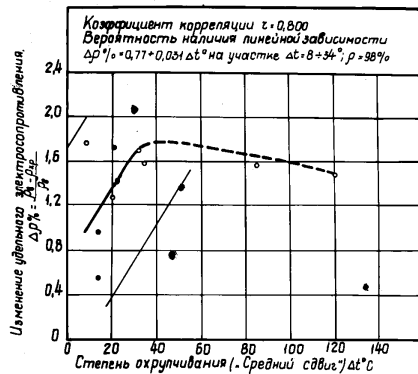
Характер кривых рис. 3 и 4 свидетельствует о том, что охрупчивание в пределах $\Delta t = 8-34^\circ\text{C}$ связано с ростом количества выделяющейся фазы, а в дальнейшем (пунктирные линии на графиках) процесс обусловлен уменьшением размера выделяющихся частиц, т.к. именно от размера выделений зависит величина коэрцитивной силы [9].

Коэрцитивная сила железа выражается уравнением

$$H_c = K_1 V_1 + K_2 V_2 \quad (1),$$

Рис.3 Связь между изменением коэрцитивной силы и степени охрупчивания.

На эти же графики нанесены данные, полученные на иных легированных сталях. При степени охрупчивания от $\Delta t = 8^\circ\text{C}$ до $\Delta t = 34^\circ\text{C}$ наблюдается прямолинейная зависимость между «средним температурным сдвигом» и изменением ΔH_c и $\Delta \rho$.



где K_1 и K_2 – константы, зависящие от структурно-нечувствительных магнитных свойств материала (магнитного насыщения и магнитной анизотропии);

V_1 – часть объема материала, занятая включениями;

V_2 – часть объема материала, где локализованы внутренние напряжения.

В нашей работе V_2 равно 0 и тогда уравнение (1) имеет вид

$$Hc = K_1 V_1. \quad (2)$$

Используя представленные данные и методику [3] получим:

$$\Delta Hc = 4,2 + 0,148 \Delta t, \% \quad (3),$$

$$\Delta \rho = 0,77 + 0,031 \Delta t, \% \quad (4)$$

Коэффициент корреляции $r_{Hc} = 0,845$, что соответствует вероятности связи 99%. Коэффициент корреляции $r_{\Delta \rho} = 0,8$, что соответствует вероятности связи 98%. Полученные результаты подтверждают ответственность выделения новой фазы за процесс охрупчивания.

Роль дисперсности выделений подтверждается также изменениями твердости в зависимости от степени охрупчивания (рис.5).



Рис.5. Зависимость изменения твердости от степени охрупчивания

Сталь, более склонная к охрупчиванию, практически не дает повышение твердости в хрупком состоянии. Обсуж-

даемые результаты свидетельствуют о том, что в данном случае частицы выделяются в очень мелкодисперсной форме и выделение новой фазы происходит в результате распада α -твердого раствора. Это подтверждается также сильным растравливанием границ зерен при проведении металлографических исследований.

Является ли причиной пересыщения α -твердого раствора углерод и в каком количестве? Для ответа на этот вопрос сопоставим результаты измерения удельного электросопротивления в данной работе с данными Петча и Люкке [12] (рис.6)

Наименьшее изменение удельного электросопротивления при охрупчивании показала сталь, легированная ванадием – $\Delta \rho = 1,25\%$. Наибольшее – сталь, легированная никелем – $\Delta \rho = 1,89\%$. Электросопротивление гетерогенной смеси феррита и цементита [13] может быть определено по формуле

$$\rho = P_1 \rho_1 + P_2 \rho_2 \quad (5),$$

где ρ_1 и ρ_2 – электросопротивление компонентов,

P_1 и P_2 – весовые концентрации этих компонентов.

Для стали с содержанием 0,75% углерода и 89% феррита формула (5) имеет вид:

$$\rho = 0,89 \rho_{\text{ф}} + 0,11 \rho_{\text{ц}} \quad (6),$$

где $\rho_{\text{ф}}$ и $\rho_{\text{ц}}$ – электросопротивление феррита и цемента.

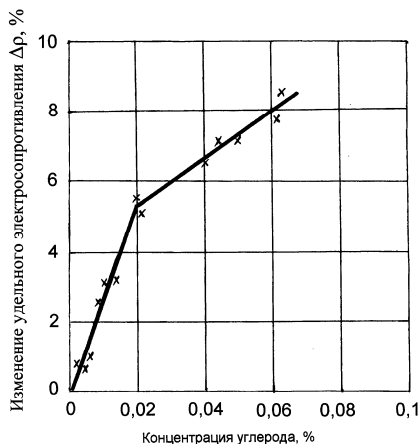


Рис.6. Зависимость прироста удельного электросопротивления $\Delta\rho$ от концентрации углерода [12].

Электросопротивление стали с 0,8% углерода $\rho_{\text{с}} = 0,15 \text{ Ом мм}^2/\text{м}$ [14], а для феррита $\rho_{\text{ф}} = 0,1 \text{ Ом мм}^2/\text{м}$. Тогда из уравнения (5) $\rho_{\text{ц}} = 0,51 \text{ Ом мм}^2/\text{м}$. Следовательно, доля, вносимая ферритом в общее электросопротивление стали с 0,75% углерода составляет 62%. Поэтому изменение в общем электросопротивлении (сталь с 0,75% углерода)

от 1,15% до 1,89% соответствуют изменениям сопротивления феррита от 2 до 3%. Согласно рис.7 [12], такие изменения сопровождаются уходом их α -твердого раствора от 0,008 до 0,011% углерода, т.е. того количества углерода, который может выделяться из-за снижения растворимости в интервале температур 650–200°C.

Следовательно, изменение электросопротивления при охрупчивании связано с выделением из α -твердого раствора углерода вследствие переменной растворимости. Можно полагать, что выделяющиеся соединения углерода, располагаясь по границам зерен и блокам феррита приводят к снижению уровня ударной вязкости стали.

Размеры выделяющихся частиц новой фазы оценивались для участка кривой выше $\Delta t = 34^\circ\text{C}$ (рис.3). При содержании в феррите углерода 0,026% и при величине зерна 40–50 мкм ширина границ зерен равна 1000 ангстрем. Атомная концентрация углерода на границах зерен равна 0,33%, или 0,007% объемной концентрации [15]. По данным работы [16] коэрситивная сила $H_{\text{с}}$ связана с размером выделяемых из α -твердого раствора частиц уравнением (рис.7):

$$H_{\text{с}} = (4,73 \cdot 10^7 \cdot r + 0,99 \cdot 10^{19} \cdot r^3) \cdot \alpha^{2/3},$$

где α – объемная концентрация выделяющихся частиц;

r – радиус частицы.

Для плавки №1:

$$\Delta Hc = Hc_{\text{хр}} - Hc_{\text{вяз}} = 15,338 - 13,977 = 1,361 \text{ эрстед.}$$

$$\Delta Hc/\alpha^{2/3} = 1,361/0,07^{2/3} = 3,7$$

Расчетный диаметр выделяющихся частиц при этом равен 0,012 мкм, или 120 ангстрем.

Для плавки №5:

$$\Delta Hc = Hc_{\text{хр}} - Hc_{\text{вяз}} = 23,932 - 23,710 = 0,22 \text{ эрстед.}$$

$$\Delta Hc/\alpha^{2/3} = 0,22/0,07^{2/3} = 0,6$$

Такой величине соотношения соответствует диаметр выделяющихся частиц фазы 0,003 мкм, или 30 ангстрем.

Таким образом, увеличение степени охрупчивания после $\Delta t = 34^\circ\text{C}$ связано с измельчением выделяющихся частиц карбидов. Очень малые размеры частиц и объясняют неудачные попытки их определения электронно-микроскопическим методом

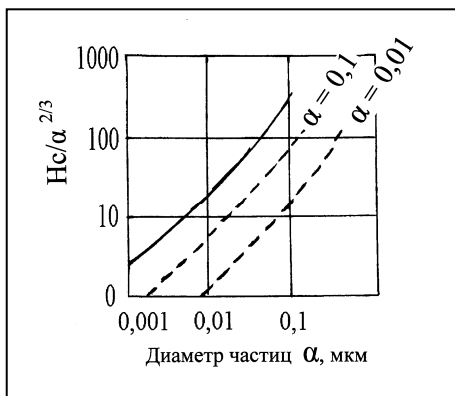


Рис.7. Зависимость коэрцитивной силы от диаметра включений

Выводы.

1. Установлено, что в процессе обратимой отпускной хрупкости происходит выделение карбидов и это является причиной роста коэрцитивной силы и твердости, а также снижения удельного электросопротивления.

2. Показано, что процесс выделения карбидов из пересыщенного α -твердого раствора является ответственным за охрупчивание стали по механизму обратимой отпускной хрупкости.

3. Определяемая расчетом величина выделяющихся карбидов при охрупчивании исследуемой стали находится в пределах 30–120 ангстрем.

1. Стародубов К.Ф., Борковский Ю.З. Научные труды ИЧМ, т. 13. – Киев, изд. АН УССР, 1960. – С. 219–222.
2. Стародубов К.Ф., Узлов И.Г., Савенков В.Я. и др. Термическое упрочнение проката. – М., Металлургия, 1970. – 368 с.
3. Узлов И.Г., Савенков В.Я., Поляков С.Н. Термическая обработка проката. – Киев, Техника, 1981. – 160 с.
4. Узлов И.Г. – М., Металлургия, № 8, 1965. – С. 18–21.
5. Coben J.P. Hurlich, Jacobson H. Trans.Amer.Soc. for Metals. – V.39. – 1947.

6. Браунли К.А.. Статистические исследования в производстве. М.:Металлургия, 1949.
7. Aborn P.F. Trans.Amer.Soc. for Metals. – V.48. – 1956.
8. Fast J.D. Stahl und Eisen. 1853.
9. Поляков С.Н., Солосин А.М. Изменение корцитивной силы и твердости при развитии процессов охрупчивания стали // Металл и литье Украины. – №7-8. – 1999. – С.26–28.
10. Меськин В.С. Основы легирования сталей. М.:Металлургия, 1959.
11. Делле В.А. Легированная конструкционная сталь. М.:Металлургия, 1953.
12. Брук Б.И. //Металловедение. – №3. – 1959.
13. Лифшиц Б.Г. Физические свойства металлов и сплавов. М.:Металлургия, 1959.
14. Metallovedenie i termicheskaya obrabotka chuguna i stali. Spravochnik. – М.:Металлургия, 1956.
15. Кэ Тин Суй. Изучение внутренней адсорбции углерода в α -феррите методом внутреннего трения. М.:Металлургия, 1956.
16. Неель Л. Физика ферромагнитных областей. Сборник статей. – 1951.