Полянская И. Л., Шушарина И. В.

СТАДИИ КАРБИДООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ОТПУСКЕ ЗАКАЛЁННЫХ СТАДИЙ

Полянская И. Л., Шушарина И. В.

I. L. Polyanskaya, I. V. Shusharina

СТАДИИ КАРБИДООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ОТПУСКЕ ЗАКАЛЁННЫХ СТАДИЙ

CARBIDE FORMING STAGES WHEN DRAWING-BACK HEAT-TREATED STAGES

Полянская Ирина Леонидовна – кандидат технических наук Уральского Государственного университета путей сообщения (Россия, Тюмень). E-mail: polyanskaya_il@inbox.ru.

Ms. Irina L. Polyanskaya – PhD in Engineering, Ural State Railway University (Russia, Tumen). E-mail: polyanskaya_il@inbox.ru.

Шушарина Ирина Владимировна – старший преподаватель Тюменского индустриального университета (Россия, Тюмень). E-mail: stas@mail.ru.

Ms. Irina V. Shusharina – senior lecturer, Tumen Industrial University (Russia, Tumen). E-mail: stas@mail.ru.

Аннотация. В статье представлены результаты исследований объёмных изменений структуры углеродистой стали при низком отпуске и определено влияние температуры на величину объёмного эффекта. Анализ полученных результатов показал, что если углерода в стали недостаточно для образования сегрегаций в твёрдом бездефектном растворе, то образования ϵ -карбида при отпуске не происходит.

Summary. The article presents the research results of volumetric changes of carbon steel structure when low drawing-back and determines the action of temperature on the magnitude of the volumetric effect. The analysis of the results showed that if there is not enough carbon steel for the segregation forming in the solid defect-free solution, the formation of ϵ -carbide when drawing-back does not occur.

Ключевые слова: отпуск стали, закалка, мартенсит, превращения, образование сегрегаций, бездефектный твёрдый раствор, dilatometer.

Key words: drawing-back of steel, heat-treating, martensite, changes, segregation forming, defect-free solid solution, dilatometer.

УДК 669.111.35:539.4.015

Введение

Внутренние превращения в металлах и сплавах сопровождаются изменениями объёма (линейных размеров) и коэффициента расширения. На изучении этих измерений основан dilatометрический метод, широко применяемый в металловедении.

Данный метод широко применяется при исследовании кинетики внутренних превращений в металлах и сплавах как при нагреве, так и при охлаждении. Преимущества этого метода заключаются в малой инерции dilatометров, что позволяет следить за быстрым течением процессов. Кроме того, очень часто объёмный эффект того или иного превращения значительно заметнее других эффектов, сопровождающих данное превращение [1; 2].

Исследование природы процессов, протекающих при отпуске, продвигалось от отпуски при высоких температурах (300...400 °С) к низким (90...200 °С). Такой ход процесса познания обусловлен объективными причинами. При более высоких температурах отпуски происходят более сильные изменения в структуре, которые легче заметить и изучить. С понижением температуры отпуски изменения в структуре мартенсита становятся меньше, обнаружить их становится труднее. Поэтому процессы, протекающие в интервале низких температур, менее изучены, чем процессы, протекающие при высоких температурах.

Методика проведения исследований

Количественный анализ объёмных эффектов фазовых превращений обычно проводят на поликристаллических образцах потому, что в силу квазиизотропности материала изменения объёма, рассчитанные по дилатограммам, совпадают с объёмными эффектами, определёнными методом гидростатического взвешивания. Часто, исследуя процессы при низких температурах (90...200 °С) этим методом, исследователи приходят к различным выводам. Это говорит либо о несовершенстве метода исследования, либо о том, что полученные результаты можно объяснить различным образом. В этом случае выводы авторов будут зависеть от их субъективной позиции.

В данной работе анализ проводился на специально сконструированном дилатометре [7; 10].

Блок-схема установки представлена на рис. 1. Образец 4 помещался в кварцевую трубку 5, запаянную с одного конца. Изменения в объёме образца через толкатель 3 передавались на подвижную ножку индикатора 2, а через неё – на упругую стальную пластину 1, на которой наклеены тензодатчики по мостовой схеме. С помощью тензодатчиков объёмные изменения образца преобразовывались в электрический сигнал. Температура образца измерялась термопарой 6. Холодные спаи термопары термостатировались в термостате 7. Сигналы с тензодатчиков и термопары подавались на усилители 8, а с них – на двухкоординатный самописец 9. Температура образца контролировалась потенциометром 10. Коэффициент усиления дилатометра составлял $K_{\max} = 2500$.

О величине объёмных коэффициентов судили по относительному объёмному эффекту [2; 4], который определяли по формуле

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \cdot \frac{\Delta l}{l},$$

где ΔV – величина изменения объёма образца; V – исходный объём образца; Δl – величина, численно равная линейному эффекту превращения; l – исходная длина образца.

В настоящей работе на дилатометре записывали объёмные изменения, которые имели место как при нагреве, так и при охлаждении образцов ниже комнатной температуры. Для записи дилатограмм при нагреве кварцевая трубка с образцом помещалась в трубчатую печь. Скорость нагрева при записи составляла 2...4 град/мин. При охлаждении кварцевая трубка с образцом медленно опускалась в сосуд Дьюара с жидким азотом. Скорость опускания образца в сосуд Дьюара во всех случаях была одинаковой. Выбранный режим обеспечивал скорость охлаждения 8...10 град/мин.

Результаты исследований

Экспериментально установлено, что в сталях, содержащих углерода меньше 0,3 %, сегрегации образуются главным образом на дефектах кристаллического строения. В сталях с большим содержанием углерода сегрегации образуются как на дефектах кристаллического строения, так и в бездефектном твёрдом растворе. В связи с тем что в углеродистых сталях возможно образование сегрегаций двух видов, возникает вопрос: где в первую очередь образуются сегрегации – в твёрдом растворе или на дефектах кристаллического строения?

Авторы [6], исходя из того, что энергия упругого взаимодействия между атомами в высокоуглеродистом мартенсите больше энергии связи углерода с дислокацией, считают, что образование сегрегаций углерода на дислокациях происходит после образования ε -карбида; образование сегрегаций на дислокациях лимитируется релаксацией напряжений между карбидной фазой и матрицей.

Авторы [3], наоборот, считают, что образование сегрегаций на дислокациях предшествует образованию ε -карбида и завершается при комнатной температуре в течение двух часов.

Рис. 1. Схема установки для определения объёмных эффектов при отпуске сталей:
 1 – стальная пластина; 2 – индикатор; 3 – толкатель; 4 – образец; 5 – кварцевая трубка;
 6 – термопара; 7 – термостат; 8 – усилители; 9 – двухкоординатный самописец;
 10 – потенциометр; 11 – трансформатор; 12 – печь

Изучению данной проблемы и посвящена представленная работа.

Исследование проводили на углеродистых сталях 35 и У9, содержащих соответственно 0,36 и 0,89 % углерода. Сталь аустенизировали при температуре 1100 °С и закаливали в 20%-м растворе щёлочи NaOH. После закалки образцы дополнительно охлаждали в жидком азоте, где они хранились до проведения соответствующих измерений. Образование сегрегаций в сталях изучали дилатометрическим методом. Величину объёмных эффектов определяли как при непрерывном нагреве со скоростью ~10 °С/мин, так и при изотермическом отпуске. Погрешность при определении величины объёмных эффектов не превышала 5 %.

На рис. 2 и 3 приведены дилатограммы для стали 35 и стали У9.

Кривые 1 – это дилатограммы свежезакалённых образцов, кривые 2 – дилатограммы образцов, которые после закалки были подвергнуты естественному старению в течение суток. Дилатограммы записаны от температуры жидкого азота.

Кривая 3 – дилатограмма свежезакалённого образца из стали У9, записанная от комнатной температуры.

Рис. 2. Дилатометрические кривые стали 35:
1 – свежезакалённые образцы; 2 – образцы, состаренные
при комнатной температуре в течение суток

Рис. 3. Дилатометрические кривые стали У9:
1, 3 – свежезакалённые образцы; 2 – образцы, состаренные
при комнатной температуре в течение суток

На дилатограммах свежезакалённых образцов, записанных от температуры жидкого азота, видно, что уменьшение объёма при нагреве начинается от температуры $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, поэтому первый объёмный эффект получается больше, чем при записи дилатограммы от комнатной температуры (сравните кривые 1 и 3 на рис. 3). Изменение объёма в интервале температур $-50\ldots+200\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит в два этапа. Вначале в интервале $-50\ldots+75\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит плавное уменьшение объёма, а после температуры $+75\text{ }^{\circ}\text{C}$ объём изменяется более резко. У стали 35 наблюдается только первый этап, у стали У9 – два.

Старение при комнатной температуре приводит к уменьшению первого объёмного эффекта. У стали 35 после старения в течение суток первый объёмный эффект вообще пропадает. У стали У9 при этой длительности старения величина объёмного эффекта стабилизируется и при увеличении времени старения до 10 суток изменяется незначительно. При дальнейшем старении объёмный эффект снова резко уменьшается (см. рис. 3, кривая 1), ширина температурного интервала, в котором наблюдается первый объёмный эффект, становится меньше. Сужение интервала происходит вследствие повышения нижней температуры, в то время как верхняя остаётся постоянной (см. рис. 3, кривые 2 и 3).

Все эти данные говорят о том, что в закалённых сталях начиная с $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ развиваются процессы сегрегации углерода. Характер процессов, протекающих в исследуемых сталях, различен. Уменьшение объёма закалённого образца из стали 35 происходит в интервале $-50\ldots+100\text{ }^{\circ}\text{C}$. После старения этот эффект пропадает, т.е. у состаренного образца отсутствует объёмный эффект, обусловленный образованием ϵ -карбида. Всё это говорит о том, что в стали 35 уменьшение объёма у свежезакалённого образца обусловлено образованием сегрегаций углерода на дефектах кристаллического строения.

У стали У9, в отличие от стали 35, первый объёмный эффект при старении уменьшается дважды (см. рис. 4, кривая 1). Первое уменьшение наблюдается при старении в течение первых суток, после чего величина объёмного эффекта стабилизируется. Второе уменьшение происходит при старении свыше 10 суток.

Рис. 4. Зависимость величины первого объёмного эффекта (1), температуры начала (2) и конца (3) интервала первого превращения от длительности старения

Для того чтобы выяснить природу этих уменьшений объёма, были записаны дилатограммы при изотермическом отпуске на 60, 75 и 100 °С (см. рис. 4). При изотермическом отпуске на 60 и 75 °С также наблюдается двойное уменьшение объёма.

С повышением температуры отпуска переход от первого уменьшения ко второму ускоряется. При изотермическом отпуске на 100 °С к уже существующим двум добавляется третье уменьшение объёма. Поскольку образование ϵ -карбида происходит при температурах выше 80 °С [7; 10], то третье уменьшение объёма при отпуске на 100 °С обусловлено образованием ϵ -карбида. В пользу данного предположения говорит то, что после завершения третьего этапа объёмный эффект в интервале температур первого превращения полностью исчезает.

Первое и второе уменьшения объёма при отпуске обусловлены образованием сегрегаций. Об этом говорят следующие факты. Высчитанная по двум изотермам 60 и 75 °С энергия активации процессов, контролирующих превращения, вызывающих первое и второе уменьшения объёма, оказалась соответственно равной 11, 76 и 119,7 кДж/г·моль. Низкие значения энергии активации процесса, обуславливающего первое уменьшение объёма, указывают на то, что оно вызвано образованием сегрегаций атомов углерода на дислокациях. Сегрегации образуются путём дрейфа атомов углерода в поле напряжений дислокаций.

Энергия активации процесса, вызывающего второе уменьшение, соответствует энергии активации диффузии углерода в объёме зёрен α -железа [8]. Поскольку образования ϵ -карбида ещё не происходит (он образуется при температурах выше 80 °С), то единственным процессом, который может происходить с перераспределением углерода в объёме зёрен, может быть только процесс, связанный с образованием сегрегаций углерода в бездефектном твёрдом растворе [7].

Судя по наклону кривых на участках I и II (см. рис. 5), образование сегрегаций в бездефектном твёрдом растворе протекает с большей скоростью, чем на дислокациях.

Рис. 5. Изменение длины образца при изотермическом отпуске

Выводы

Изучению начальных стадий распада углеродистого мартенсита посвящено большое количество работ. В результате проведённых исследований было установлено, что распад мартенсита начинается с перераспределения углерода и образования сегрегаций углерода в твёрдом растворе [10]. Установлено [7; 8], что в твёрдом растворе возникают сегрегации двух видов. Один – на дефектах кристаллического строения, другие – в бездефектном твёрдом растворе. Первые сегрегации образуются в результате упругого взаимодействия действующих полей примесных атомов и дефектов кристаллического строения [7; 10], вторые – вследствие спинодальной неустойчивости перенасыщенного углеродом α -твёрдого раствора [8].

Энергия связи атомов углерода с дефектами кристаллического строения выше, чем в ϵ -карбиде [5], поэтому сегрегации, сформировавшиеся на дефектах кристаллического строения, не участвуют в образовании ϵ -карбида. В бездефектном твёрдом растворе атомы углерода собираются по плоскостям $\{10.3\}_\alpha$ с правильным чередованием (через одну) заполненных углеродом плоскостей [4]. В местах скоплений атомов углерода возникают неоднородные смещения атомов железа, которые описываются волной статических смещений $1/2\langle 101 \rangle \{10.3\}_\alpha$. В результате этого в твёрдом растворе с ОПК-решёткой возникает мотив ГПУ-решётки ϵ -карбида [4], поэтому сегрегации углерода, образующиеся в твёрдом растворе, служат местами образования метастабильного ϵ -карбида.

Судя по дилатометрическим данным, распад мартенсита протекает следующим образом. Вначале в мартенсите образуются сегрегации на дефектах кристаллического строения, после формируются сегрегации в бездефектном твёрдом растворе, а затем образуется ϵ -карбид. Если углерода в стали недостаточно для образования сегрегаций в бездефектном твёрдом растворе, то образования ϵ -карбида при отпуске не происходит.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курдюмов, Г. В. Превращения в железе и стали / Г. В. Курдюмов, Л. М. Утевский, Р. И. Энтин. – М.: Наука, 1977. – 273 с.
2. Усиков, М. П. Структурные превращения при низком отпуске углеродистого мартенсита / М. П. Усиков, Ф. Г. Хачатурян // ФММ. – 1977. – Т. 43. – Вып. 3. – С. 554-561.
3. Криштал, М. А. Механизм диффузии в железных сплавах / М. А. Криштал. – М.: Металлургиздат, 1972. – 400 с.
4. Белоус, М. В. Превращения при отпуске стали / М. В. Белоус, В. Т. Черепин, М. А. Васильев. – М.: Металлургия, 1973. – 230 с.
5. Лысак, Л. И. Физические основы термической обработки стали / Л. И. Лысак, Б. И. Николин. – Киев: Техніка, 1975. – 304 с.
6. Кутсар, А. Р. Изучение превращений при отпуске стали методом ЯГР / А. Р. Кутсар, Ю. А. Родионов, Г. Г. Исфандияров // ФММ. – 1980. – Т. 49. – С. 645-648.
7. Кораблев, В. А. Исследование механизма образования, формы, размеров и площади карбидной фазы при обычном отпуске и тепловой обработке в вакууме на износостойкость и долговечность шарнирных подшипников из стали 95X18Ш / № 78003824 от 01.12.1980: отчёт по научно-исследовательской работе / В. А. Кораблев. – Тюмень: ТюмГНГУ, 1980. – 244 с.
8. Кораблев, В. А. Изучение начальных стадий карбидообразования при отпуске закалённых углеродистых сталей / В. А. Кораблев, Н. Л. Венедиктов // Термическая обработка, структура и свойства металлов: межвузовский сборник. Вып. 10. – Свердловск: Изд-во УПИ им. С. М. Кирова, 1985. – С. 60-65.
9. Полянская, И. Л. Изучение термической и вакуумной обработки на износостойкость стали 40X13, применяемой для изготовления ножей куттера / И. Л. Полянская, Д. Д. Байнашев, В. А. Кораблев // Материалы конференции национального первенства по научной аналитике, Открытого Европейско-Азиатского первенства по научной аналитике, Лондон, Великобритания, 15-20 марта 2012 г. – С. 69-73.

10. Полянская, И. Л. Изучение процессов, протекающих в закалённых углеродистых сталях при низком отпуске: моногр. / И. Л. Полянская, В. А. Кораблев. – Тюмень: РИО ФГБОУ ВПО «ТюмГАСУ», 2015. – 80 с.
11. Полянская, И. Л. Сталь 95Х18Ш и влияние на её свойства тепловой вакуумной обработки / И. Л. Полянская, И. В. Шушарина // Сборник научных трудов ТюмГАСУ за 2014 год. В 2 т. Т. 1. – Тюмень: РИО ТюмГАСУ, 2014. – С. 103-106.
12. Новые материалы и технологии. Конструирование новых материалов и упрочняющих технологий / В. Е. Панин [и др.]. – Новосибирск: ВО «Наука», 1993. – 152 с.