

Таким образом, акустические и упругие свойства смешанных кристаллов многокомпонентной системы $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}\text{O}_3$ с ионно-ковалентной химической связью в зависимости от состава сохраняют закономерности, установленные ранее для кристаллов твердых растворов галогенидов щелочных металлов с фактором упругой анизотропии $A < 1$ и структурой решетки типа NaCl. Теория множественного рассеяния [9], развитая для кристаллов твердых растворов с чисто ионной связью, применима и для кристаллов твердых растворов соединений со смешанной химической связью.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-08-98014/14 p_сибирь_a на проведение фундаментальных научных исследований.

Литература.

1. Chandrasekhar S., Madhava M. S. Optical rotatory dispersion of a mixed crystal of sodium chlorate – sodium bromate. // Mater. Res. Bull. 1969. V. 4. №8. P. 489 – 493.
2. Raja C. S., Mohanlal S. K., Chandrasekaran K. S. An X – ray diffraction study of the size effect on a crystalline solid solution of sodium halates. // Z. Kristallogr. 1984. V. 166. №1 – 2. P. 121 – 127.
3. Nichols H. F., Frech R. The internal optic modes of $\text{NaClO}_3 / \text{NaBrO}_3$ mixed crystals. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. №2. P. 1016 – 1023.
4. Fornari B., Mattei G., Mattioli L., Pagannone M. Raman spectra of halate ions as solid solutions in sodium chlorate and sodium bromate lattices. // J. Raman Spectrosc. 1978. V. 7. №2. P. 67 – 70.
5. Niedermaier T., Schlenk W. Zur optischen Aktivität der Natriumchlorat - und Natriumbromat - Kristall. // Chem. Ber. 1972. V. 105. №10. S. 3470 – 3478.
6. Sterzel W., Knöll U. Untersuchung der Schwingungskopplung in Natriumchlorat und Natriumbromat mit Hilfe der Anionen – Mischkristalle. // Z. anorg. Und allg. Chem. 1973. V. 399. №1. S. 25 – 33.
7. Ramachandran G. N., Wooster W. A. Determination of elastic constants of crystals from diffuse reflexions of X - rays. II. Application to some cubic crystals. // Acta Crystallogr. 1951. V. 4. P. 431 – 440.
8. Беломестных В. Н., Соболева Э. Г., Теслева Е. П. Акустические и упругие свойства смешанных кристаллов системы $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}\text{O}_3$ // Фундаментальное и прикладное материаловедение: Труды международной школы – конференции, г. Барнаул: Изд. АлгТУ Проблемы современного материаловедения 19 – 22 сентября, 2007 г. Т. 3 - с. 119 – 123.
9. Hearmon R. F. S. The elastic constants of piezoelectric crystals. // British J. Appl. Phys. 1952. V. 3. P. 120 – 124.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕЩИНООБРАЗОВАНИЯ КРУПНЫХ ПОКОВОК ИЗ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ МАРКИ ST52,3N ПРИ ОБРАБОТКЕ ДАВЛЕНИЕМ

Д.В. Валуев, к.т.н., доцент

*Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского
Томского политехнического университета*

652055, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская, 26, тел. (38451)-6-22-48

E-mail: valuevden@rambler.ru

Главными факторами, определяющими конструктивную прочность изделий из сталей, являются: тип дефектной субструктуры, морфология основных фазовых составляющих, морфология и кристаллохимическая природа выделений вторичных фаз, величина внутренних дальнедействующих напряжений. Именно они во многом определяют склонность к растрескиванию заготовок и готовой продукции при горячей ковке [1].

В настоящей работе проводились сравнительные электронно-микроскопические исследования тонкой структуры стали St52,3N (германский аналог стали 17Г1С) из кондиционной (состояние I) и растрескавшейся после окончания технологических операций (состояние II), поковок на просвечивающем микроскопе УЭМВ-125К в светлом и темном поле. Определялись тип дислокационной субструктуры в ферритных зернах и ферритных прослойках перлита, строение перлитных колоний, форма, размеры, расположение и состав частиц вторичных фаз, уровень внутренних дальнедействующих напряжений.

Предварительный анализ механических свойств [2] показал, что, если прочностные показатели обоих состояний стали находятся на одинаковом уровне, то состояние II характеризуется пониженной пластичностью. На изломах, образующихся при испытании на ударную вязкость, в этом состоянии наблюдаются значительные участки хрупкого разрушения. Стандартные металлографические исследования позволили установить [2], что в обоих состояниях сталь является феррито-перлитным

агрегатом. Перлит представлен как пластинчатой, так и глобулярной модификациями. В том и другом состояниях размеры, как ферритных зерен, так и перлитных колоний существенно не различаются. В ферритных зернах наблюдаются выделения вторичных фаз, а в перлитных колониях и на межфазных границах – поры размерами до 10 мкм. Состояние II отличается повышенной пористостью, на 5-7 % более высоким содержанием перлита и более грубым строением последнего.

1. Результаты электронно-микроскопических исследований стали St52,3N

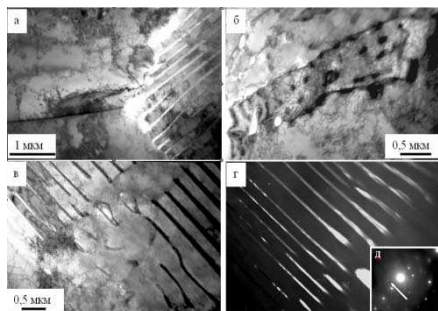


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения структуры стали St52,3N в состоянии II. а-в) светлопольные изображения; г) темнопольное изображение, полученное в рефлексе [130] Fe₃C; д) микроэлектронграмма к в), стрелкой указан анализируемый рефлекс

сетчатая субструктуры, а скалярная плотность дислокаций составляет $\sim 2,6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (рис. 1, а), то в ферритных пластинах перлита наблюдается только сетчатая дислокационная субструктура при скалярной плотности $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (рис. 1, в).

Частицы вторичных фаз фиксируются в теле зерен феррита и ферритных пластин перлита, по границам и в тройных стыках. Если частицы расположены в объеме зерен, то они всегда имеют округлую, глобулярную форму (рис. 2, а, б). Средние размеры таких частиц составляют $\sim 13 \text{ нм}$.

Микродифракционный электронно-микроскопический анализ показывает, что данные частицы являются сульфидами железа составов FeS или FeS₂. Частицы, расположенные вдоль границ зерен, подразделяются на три морфологические разновидности: частицы с кристаллической огранкой (рис. 2, в), тонкие прослойки (рис. 2, з) и глобулы (рис. 2, д). В стыках границ зерен феррита частицы второй фазы практически везде имеют глобулярную форму. Микродифракционный анализ показывает, что частицы глобулярной морфологии, независимо от места их расположения, представляют собой карбид железа цементитного типа. У частиц в виде тонких прослоек более сложный химический состав. Они могут быть как сульфидами железа, так и сульфидами хрома типа MeS. Наконец, частицы ограненной формы всегда являются сульфидами железа FeS.

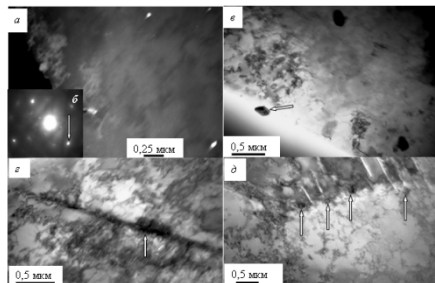


Рис. 2. Частицы вторичных фаз в стали (состояние II). а - темнопольное изображение, полученное в рефлексе [200] FeS₂, б – микроэлектронграмма к а; в, з, д – светлопольные изображения

Характерные для состояния II электронно-микроскопические изображения феррита, перлита глобулярной и перлита пластинчатой морфологий приведено на рис. 1, а, б, в, соответственно.

В большинстве случаев колонии перлита располагаются в стыках границ зерен феррита, либо вытянуты вдоль этих границ, разделяя соседние ферритные зерна, например, как колония глобулярного перлита на рис. 1, б. Пластинчатая морфология перлита является преобладающей. Важной особенностью является высокий уровень дефектности пластин цементита, которые сильно искривлены, содержат ферритные перемычки, а их поперечные размеры изменяются по длине пластины (рис. 1, в).

Тип дислокационной субструктуры определялся отдельно в зернах феррита и в ферритных пластинах перлита. Оказалось, что ферритные пластины перлита демонстрируют более высокий уровень дефектности.

Если в зернах феррита регистрируются клубковая и сетчатая субструктуры, а скалярная плотность дислокаций составляет $\sim 2,6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (рис. 1, а), то в ферритных пластинах перлита наблюдается только сетчатая дислокационная субструктура при скалярной плотности $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (рис. 1, в).

Важной особенностью электронно-микроскопических изображений структурных составляющих материала в состоянии II является наличие в них изгибных экстинкционных контуров, которые отражают кривизну-кручение кристаллической решетки. Источниками кривизны-кручения являются межфазные границы (рис. 1, а) или цепочки частиц вторичных фаз (рис. 2, з, д). В [3] описан метод определения величины внутренних дальнедействующих напряжений по геометрическим параметрам (ширине) изгибных экстинкционных контуров. Здесь внутренние дальнедействующие напряжения могут достигать 300...350 МПа, что соизмеримо и даже превышает предел текучести стали [4]. Авторы [5] указывают, что дальнедействующие напряжения, определяемые электронно-микроскопическим методом, отражают состояние материала в микрообъемах,

поэтому, как правило, они намного выше среднего уровня. Именно эти напряжения контролируют процессы пластического течения и разрушения на микроуровне.

Сталь в состоянии II имеет относительно высокое содержание перлита. Судя по частоте встреч колоний перлита, в фольгах концентрация углерода в материале должна быть выше 0,3 мас. %. Эта обстоятельство было отмечено и по результатам оптической микроскопии [1].

Электронно-микроскопические исследования стали St52,3N в состоянии I показали, что ее структура при общем качественном подобии заметно отличается от структуры металла в состоянии II. Здесь материал тоже является феррито-перлитным агрегатом (рис. 3), но количество перлита меньше и соответствует марочному содержанию углерода на уровне 0,2 мас. %. Кроме того, преобладающим является зернистый (рис. 3, в), а не пластинчатый перлит (рис. 3, б).

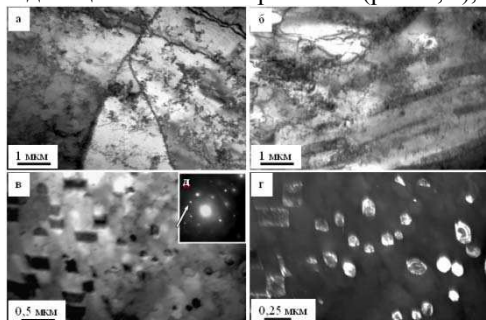


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения структуры стали St52,3N в состоянии I; а–в) светлопольные изображения; г) темнопольное изображение, полученное в рефлексе [031] Fe_3C ; д – микроэлектронограмма к (в), стрелкой указан анализируемый рефлекс

В большинстве случаев колонии перлита располагаются в стыках границ зерен феррита, либо вытянуты вдоль границ зерен феррита, разделяя их. Дислокационная субструктура в объеме зерен феррита сетчатая либо клубковая (рис. 3, а), но скалярная плотность дислокаций несколько ниже, чем в состоянии II, и составляет $\sim 2,3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. В ферритных пластинках перлита наблюдается субструктура дислокационного хаоса, или сетчатая дислокационная субструктура (рис. 3, б). В них скалярная плотность дислокаций ниже – $1,8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, в то время как в стали из растрескавшейся поковки соотношение дислокационных плотностей в феррите и перлите было противоположным.

В объеме и по границам зерен феррита наблюдаются частицы второй фазы. Частицы, расположенные в объеме зерен, как показал микродифракционный электронно-микроскопический анализ, являются в

большинстве случаев сульфидами железа. Частицы, расположенные вдоль границ зерен, имеют две морфологические разновидности – глобулы и тонкие прослойки. В стыках границ зерен феррита практически всегда частицы второй фазы имеют глобулярную форму. Частицы глобулярной морфологии, независимо от места их расположения, как и в состоянии II, являются цементитом. Более сложный химический состав имеют частицы в виде тонких прослоек. Данные прослойки чаще образованы карбидом железа состава Fe_3C , реже – карбидом кремния состава SiC . Следует отметить, что вторая фаза в виде тонких прослоек по границам зерен наблюдается редко и обнаруживается примерно в одном случае на тридцать границ зерен феррита. Вообще для стали в состоянии I расположение выделений второй фазы по границам зерен не характерно.

2. Обсуждение результатов

Электронно-микроскопические исследования стали St52,3N в обоих состояниях позволили установить:

1. Анализируемые образцы стали являются поликристаллическими агрегатами, сформированными зернами феррита и колониями перлита. Перлит по морфологическому признаку может быть разделен на пластинчатый и глобулярный.

2. Объемные доли перлита в состояниях I и II существенно различаются. Во втором случае относительная объемная доля перлита в 1,5...2 раза больше, и это означает, что концентрация углерода завышена по отношению к марочному содержанию, она может составлять $\sim 0,3$ мас. %. По морфологическому признаку в состоянии II превалирует пластинчатый перлит.

3. Локальные дальнедействующие напряжения, оцененные электронно-микроскопическим методом, в состоянии II велики и соизмеримы с пределом текучести материала.

4. В обоих состояниях наблюдаются дисперсные карбиды и включения сульфидного типа. В образце стали из растрескавшейся поковки (состояние II) сульфиды располагаются в теле ферритных зерен и по межфазным границам, тогда как в материале из кондиционной поковки (состояние I) – только внутри зерен. Их содержание в состоянии II значительно выше чем в состоянии I.

5. При одинаковых типах дислокационных субструктур (клубково-сетчатая и сетчатая) уровень дефектности в состоянии II заметно выше, чем в состоянии I. Скалярная плотность дислокаций в ферритных зернах и в ферритных прослойках бракованной поковки составляет $2,6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ и $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, соответственно, что в 1,1...1,7 раз больше чем в кондиционном металле.

Указанные результаты электронной микроскопии позволяют утверждать, что дефектная субструктура и фазовый состав стали в состоянии II являются неблагоприятными. Высокие локальные дальнедействующие напряжения, повышенная скалярная плотность дислокаций, большое количество сульфидов пластинчатой морфологии в межзеренных и межфазных границах, высокая пористость, преобладание пластинчатого перлита провоцируют образование трещин как при обработке давлением, так и при термической обработке, так и при эксплуатации изделий.

Если обобщить результаты механических испытаний, оптической металлографии [1] и электронной микроскопии, то можно прийти к однозначному выводу – причиной формирования неблагоприятного структурно-фазового состояния поковок из стали St52,3N является неполное соответствие химического состава марочным требованиям. В материале оказалось повышенное содержание углерода и, по-видимому, серы. Первый фактор подтвержден как результатами оптической металлографии, так и электронной микроскопии. Вторым фактором установлен только в результате дифракционных электронно-микроскопических исследований. Следствием первого фактора явилось снижение температуры критической точки A_3 , которое может достигать 30...70 °С. Например, согласно [6, 7] при концентрации углерода ~ 0,2 мас. % и в отсутствие других легирующих $A_3 = 860$ °С, а при содержании углерода ~ 0,3 мас. % $A_3 = 830$ °С. В результате при использовании штатной технологии сталь оказывается перегретой при нагреве под окончательную термическую обработку. Кроме того, изменяется устойчивость переохлажденного аустенита. При одинаковой скорости охлаждения в стали с повышенным содержанием углерода всегда образуются более неравновесные структуры, с высоким уровнем дефектности и остаточных дальнедействующих напряжений. Аустенит в такой стали обладает повышенной прочностью, поэтому необходимы более высокие степени обжатия при горячей обработке давлением. В противном случае образуется большое количество пор. Относительно высокие температуры горячей обработки давлением и финишной термической обработки приводят к интенсивному выходу горофильных примесей (в первую очередь серы) на межфазные и межзеренные границы. В результате появляются выделения вторичных фаз в виде тонких прослоек.

Таким образом, установлено, что сталь St52,3N из растрескавшейся заготовки имеет неоптимальное структурно-фазовое состояние, которое приводит к снижению трещиностойкости как при горячей обработке давлением, термической обработке, так и при дальнейшем использовании материала. Формирование таких структур обусловлено комплексом различных причин, ведущей из которых является повышенное содержание углерода и серы.

Причиной формирования крупномасштабных химических и структурных неоднородностей в малоуглеродистой низколегированной стали является содержание углерода и серы на верхних допустимых по ТУ уровнях. Подобная точка зрения отмечена в работах [8-9]. Она имеет прямое подтверждение в практике ООО «Юргинский машзавод». 72% плавок с указанными химическим составом были забракованы частично или полностью.

Заключение

Таким образом, если в стали углерод, сера и фосфор находятся на верхнем пределе, необходимо принимать меры еще в металлургическом производстве. Авторы [9-10] предполагают метод инокуляции расплава, который состоит, в ведении металлических порошков в процессе разлива стали. Этот метод дает хорошие результаты, но недостаточно отработал в заводской практике и требует дефицитных порошков редкоземельных металлов. В условиях ООО «Юргинский машзавод» проще после взятия последней пробы на углерод в жидком металле провести ковшовую обработку синтетическим шлаком эта операция хорошо отработана в металлургическом производстве [11-12] и позволяет снизить содержание обоих элементов.

Если в цех обработки давлением и термической обработки поступил металл с содержанием углерода и серы на верхних допустимых уровнях, то для устранения зонной ликвации серы и углерода, а значит, снижения вероятности растрескивания заготовки следует провести гомогенизирующий отжиг по режиму: нагрев 1100°С, выдержка 10 часов, для устранения ликваций по углероду и сере. Кроме того, при работе с таким металлом необходимо предельно строго следовать технологической карте горячейковки и термической обработки. Если это возможно, то ковку следует проводить на нижнем пределе температуры нагрева, а степень и усилие обжатия увеличивать.

Литература.

1. Юрьев А.Б., Громов В.Е., Козлов Э.В. и др. // Формирование и эволюция структурно-фазовых состояний и свойства сталей в современных технологиях обработки давлением. – Новосибирск: Наука. 2003. – 347 с.
2. Апасов А.М., Валуев Д.В., Данилов В.И. // Известия ТПУ. – 2007. Т. 310. - №3. – С. 90-92.
3. Конева Н.А., Козлов Э.В. // Известия вузов. Физика. – 1982. – № 8. – С. 3–14.
4. Сорокин В.Г., Гервасьев М.А., Палеев В.С. и др. // Стали и сплавы. Марочник. – М.: Интермет Инжиниринг, 2001.–608 с.
5. Структурно-фазовые состояния металлических систем. Под ред. А.И. Потекаева. – Томск: Изд-во НТЛ, 2004. – 356 с.
6. Металловедение и термическая обработка стали. Справочник. Т. II. Основы термической обработки / Под ред. М.Л. Бернштейна, А.Г. Рахштадта. – М.: Metallurgia, 1983. – 368 с.
7. Металловедение и термическая обработка стали. Справочник. Т. III. Термическая обработка металлопродукции / Под ред. М.Л. Бернштейна, А.Г. Рахштадта. – М.: Metallurgia, 1983. – 216 с.
8. Разумов С.Д., Родионов В.Е., Заверюха А.А. Систематизация дефектов структуры непрерывнолитой стали и пути их устранения // Сталь, 2002. – №11. – С. 26-29.
9. Жульев С.И., Зюбан Н.А. Производство и проблемы качества кузнечного слитка. Волгоград: ВолгГТУ, 2003. – 168 с.
10. Зюбан Н.А., Жульев С.И., Федянов Е.А. Особенности кристаллизации инокулированных расплавов и управление затвердеванием эндогенных инокуляторов при вакуумной отливке слитков // Изв.ВУЗов. Черная металлургия, 2004. – №7. – С. 70-73.
11. Галиулин Т.Р., Носов Ю.В. и др. Особенности десульфации стали на выпуске из конвертера. // Сталь, 2007. – №10. – С.23-35.
12. Штремель М.Н. Проблемы металлургического качества стали (не металлические включения) // МиТОМ, 1980. – №8. – С. – 2-6.

**ВЛИЯНИЕ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ Co^{60} НА СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛА
ДЛЯ ПОСЛОЙНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЕКАНИЯ**

*А.В. Градобоев, д.т.н., А.А. Сапрыкин, к.т.н., Е.В. Бабакова, аспирант,
Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского
Томского политехнического университета
652055, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская, 26, тел. (38451)-6-26-83
E-mail: babakova@tpu.ru*

1. Введение

Металлические порошки широко используются во многих современных технологиях, а так же они нашли свое применение в виде наполнителей различных композитов. В последнее время в ряде случаев, проводят предварительную активацию металлических порошков, улучшая совместимость наполнителя и матрицы.

Активация порошка может оказывать существенное влияние на изменение физико-химических взаимодействий при спекании лучом лазера, тем самым изменяя свойства композита [1].

При изготовлении композитов на основе металлических порошков возникает проблема межграничного взаимодействия металл-металл, которая обусловлена низкой активностью поверхности частиц композита. Особенно это хорошо наблюдается при послойном лазерном спекании и проявляется в виде эффекта коагуляции. Суть данного эффекта заключается в том, что конечная стадия процесса спекания характеризуется наличием в образце изолированных крупных пор. Это явление оказывает существенное, часто негативное, влияние на физико-механические свойства получаемых материалов. Решить данную проблему можно применяя различные химические и механические способы активации [2].

Однако при механической активации медного порошка происходит его расклепывание, порошок принимает форму в виде чешуек, что недопустимо для послойного лазерного синтеза. Таким образом, необходимо найти такой способ активации, который бы позволяет изменять структуру и свойства поверхности порошка, но при этом не изменял бы форму частиц [3].