

PACS numbers: 61.46 – w.62.20.Qr, 62.25. – q

ФОРМИРОВАНИЕ НОВЫХ ФАЗ И ЛОКАЛЬНЫХ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР В НАНОРАЗМЕРНЫХ УЧАСТКАХ ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ РАЗРУШЕНИИ СТАЛИ

Л.А. Горбачев¹, А.Д. Погребняк^{2,3}, А.С. Кузема⁴

¹ Восточно-Казахстанский государственный технический университет,
ул. Протазанова 69, Усть-Каменогорск, Казахстан

² Сумский государственный университет,
ул. Римского-Корсакова 2, 40007 Сумы, Украина
E-mail: apogrebnyak@simp.sumy.ua

³ Сумский институт модификации поверхности,
п/я 163, 40003 Сумы, Украина

⁴ Сумский национальный аграрный университет,
ул. Кирова 60, 40021, Сумы, Украина

Представлен новый обзор результатов, позволяющих по-новому понять физические процессы усталостного деформирования малоуглеродистой стали. С помощью оже-электронной спектроскопии, оптической, электронной и растровой микроскопии, атомно-силовой микроскопии, внутреннего трения, дифракции рентгеновских лучей, рентгено-флуоресцентного анализа, измерения твердости и кинетических кривых усталости были исследованы образы после каждого этапа усталостного деформирования. Обнаружено формирование темных пятен, полос скольжения и образования новых фаз карбонат железа ($FeCO_3$) и оксалат железа (C_2FeO_4). Условиями их образования могут быть: процесс циклического трения в плоскостях скольжения интенсивного деформирования зерен, с возможным выделением отдельных субмикроструктурных частиц метала, а также под воздействием высоких температур в субмикронных локальных участках протекают химические реакции.

Ключевые слова: УСТАЛОСТНОЕ ДЕФОРМИРОВАНИЕ, МАЛОУГЛЕРОДИСТАЯ СТАЛЬ, КИНЕТИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ УСТАЛОСТИ, УСТАЛОСТНОЕ ДЕФОРМИРОВАНИЕ, ТЕМНЫЕ ПЯТНА, ПОЛОСЫ СКОЛЬЖЕНИЯ.

(Получено 30.10.2009, в отредактированной форме – 01.12.2009)

1. ВВЕДЕНИЕ

При циклическом нагружении некоторых металлов в равновесном состоянии (углеродистые стали, медь, поликристаллы свинца [1] и др.) на микроструктурах появляются темные образования – пятна. В начальной стадии они появляются в виде отдельных мелких потемнений, которые при дальнейшем, особенно к началу разрушения, могут распространяться на все зерно и занимать значительную часть деформированного участка.

На рис. 2 показана температурно-кинетическая кривая усталости, на которой указаны точки наблюдения и микроструктуры, соответствующие

этим точкам; штриховые линии и римские цифры на кривой – разбивка по периодам усталостного разрушения.

В работе [2] было предложено рассматривать процесс усталостного разрушения состоящим из следующих периодов:

1. Инкубационный.
2. Период активного образования полос скольжения.
3. Период локального накопления повреждений и изменений, полученных в течение первого и второго периодов.
4. Период развития и роста магистральной трещины.
5. Период разрушения образца. Длительность этого периода для образцов малого сечения незначительна.

2. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Для исследований были использованы пластинчатые образцы стали 0,8 кп ($C = 0,05 \div 0,12\%$; $Mn = 0,25 \div 0,5\%$; $Si = 0,03$; остальное – Fe), сечением 1×10 мм. Циклическое нагружение-знакопеременный изгиб с частотой нагружения 2800 цикл/мин проводились на установке с постоянной амплитудой размаха [2] см. рис.1.



Рис. 1 – Установка с постоянной амплитудой размаха

Для элементного анализа были использованы методы Оже – анализа (ОЭС) на установке Quanta 200G (Оже – электронно-ионный спектрометр) и рентгенофлуоресцентный анализ, который проводился на участке широко используемой на территории СНГ. Атомно-силовой микроскоп (АСМ), дифракция рентгеновских лучей (XRD) на установках ДРОН-3 и X' Port PROPAN analytical (Голландия), диапазон углов ($42 \div 150^\circ$), размер шага – $0,05^\circ$, скорость $0,05^\circ/\text{мс}$, $U = 40$ кВ; $I = 40$ мА. Для измерения нанотвердости использовали нанотвердомер NHN-SAX-000X при нагрузке $P_m = 10$ мН на наноиндентор. Использовали также растровую электронную микроскопию на установках JSM-6510 для анализа, структуры и морфологии поверхности образцов.

В экспериментах также использовалась установка для измерения внутреннего трения, позволяющая проводить измерения в разном температурном интервале. Дополнительно исследовали оптическую микроскопию для исследования микроструктуры на металлографическом микроскопе МИМ-8 (Россия).

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных рис. 2 можно видеть, что после завершения стадии активного образования полос скольжения (точка наблюдения 2) новые полосы не появляются, зато рельефность и плотность темных образований постепенно возрастает, достигая максимума к концу третьего периода (точка наблюдения 3).

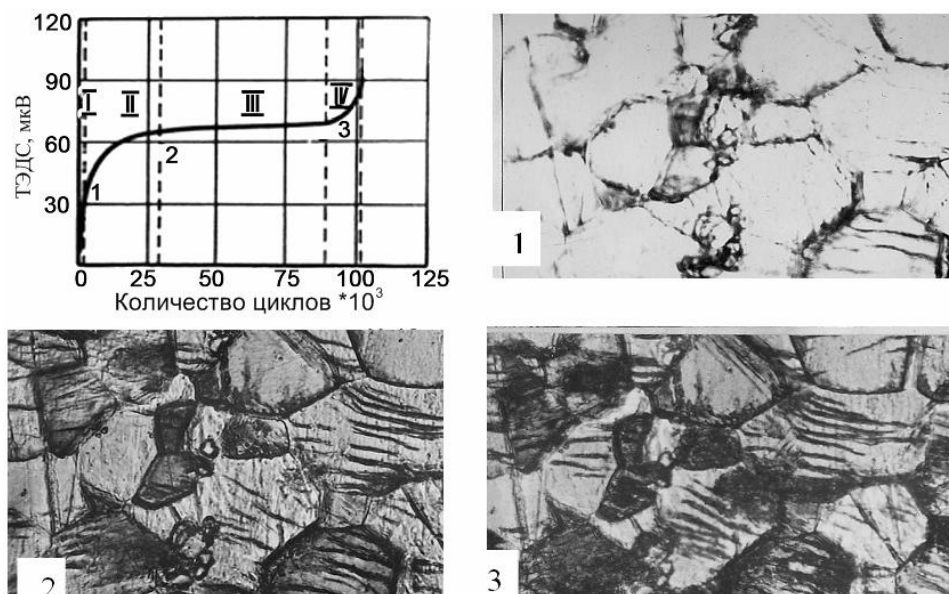


Рис. 2 – Кинетическая кривая усталости и снимки микроструктур, соответствующих точкам наблюдения на кривой

Изучению этого явления посвящено значительное количество работ, например [3], однако полной ясности о причинах и природе этих образований нет.

Ранее [4] была предложена предположительная трактовка причин возникновения и развития этих пятен, в зернах и их участках, находящихся под воздействием наиболее высоких циклических напряжений, что вызывает их активное циклическое деформирование, обуславливая их нагрев, который может способствовать окислению этих микрообъемов. Вероятно, эти образования имеют ту же природу, что и разрыхления вдоль полос скольжения. Они весьма интенсивно проявляются на кипящей стали, особенностью которой является высокая пластичность и содержание кислорода. Поэтому интенсивность этих образований может быть связана с газонасыщенностью металла, тем более что эти пятна образуются и при испытаниях в вакууме [5].

В данной работе анализировалась микроструктура пластинчатых образцов.

3.1 Оже-спектроскопия

На рис. 3 показаны результаты оже-спектроскопии в виде графиков концентраций элементов по глубине исходного и деформированного образца.

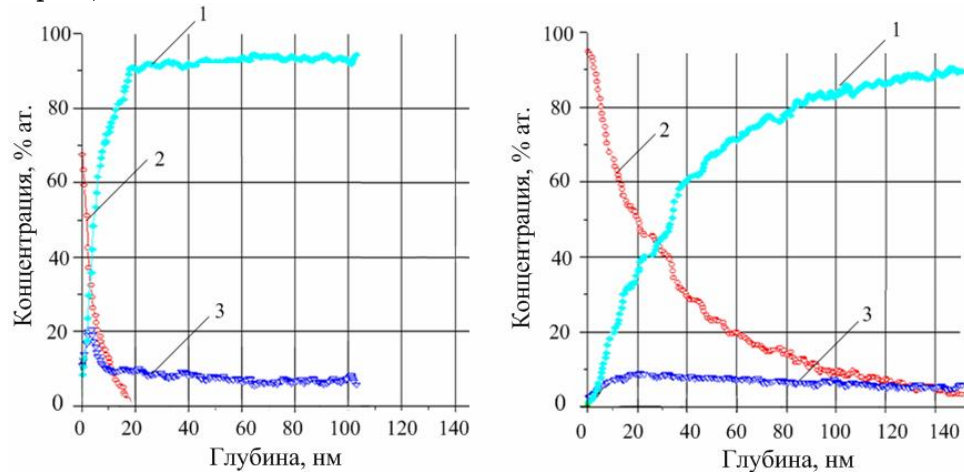


Рис. 3 – Профили концентрации элементов по глубине образцов полученные с помощью Оже-электронной спектроскопии: (1) Fe; (2) C; (3) O

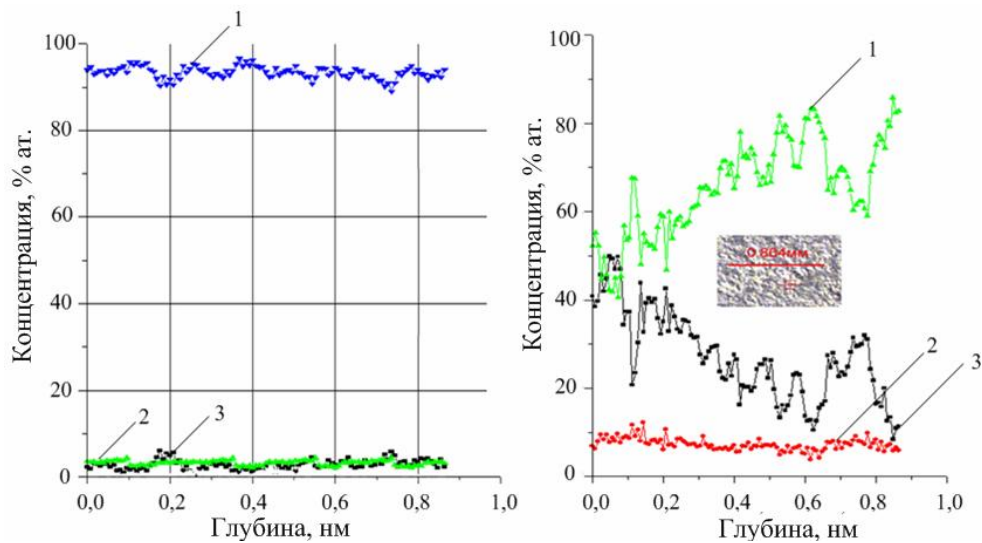


Рис. 4 – Оже - профили элементного состава от поверхностей исходного (слева) и деформированного образца: (1) Fe; (2) O; (3) C

Сопоставительный анализ этих графиков показывает, что после циклического деформирования содержание железа у поверхности уменьшилось, а содержание углерода увеличилось.

Это должно обозначать, что в результате диффузионных процессов углерод переместился в более нагретый приповерхностный слой, где смог бы прореагировать с компонентами сплава – кислородом и железом.

На рис. 4 представлены результаты сканирования поверхностей исходного (слева) и деформированного образцов пучком диаметром 1 мкм и участок сканирования (снимок выполнен с монитора оже-спектрометра, при примерно шестидесятикратном увеличении).

На основании данных рис. 4 можно заключить:

- абсолютная симметричность (зеркальность) расположения графиков углерода и железа может свидетельствовать об их четком химическом взаимодействии;
- на деформированном образце активизировался и кислород, при этом максимальным пикам на графиках железа и углерода соответствуют «всплески» активности кислорода;
- по мере приближения сканирующего пучка к усталостной трещине, где деформация достигает наибольшего значения, расхождение между линиями железа (значениями концентрации) и углерода увеличивается.
- форма самого пика углерода свидетельствует о том, что углерод находится в связанном состоянии (в виде карбидов или оксикарбидов) [12, 13], обратите внимание на рис. 5.

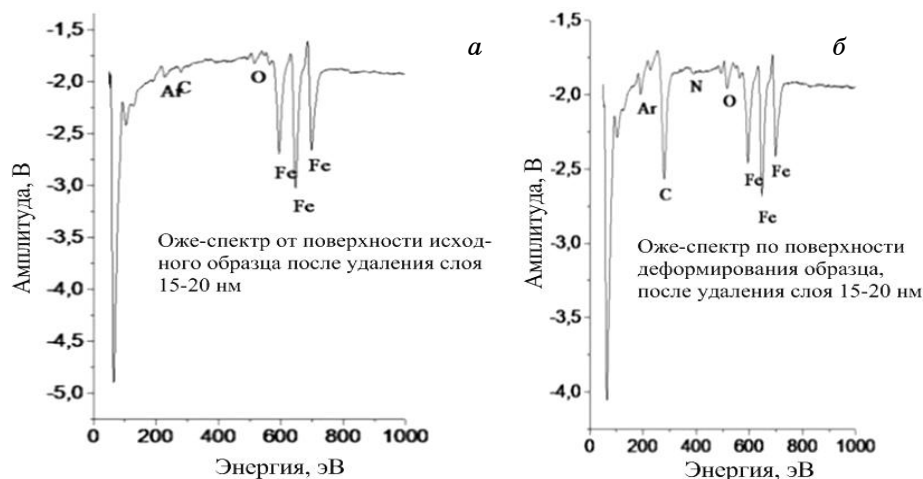


Рис. 5 – Оже-спектры: полученные для поверхностей исходного образца стали (а); полученные для деформированного образца стали (б)

Все это дает основание считать, что при циклических нагрузках в металлах протекают сложные физико-химические процессы с возможным образованием новых соединений.

На рис. 5 показаны оже-спектры от поверхностей исходного и деформированного образцов. Из сопоставления этих спектров можно заключить, что амплитуда оже-линий углерода и кислорода на деформированном образце увеличилась, что демонстрирует и подтверждает более высокое содержание этих элементов в приповерхностной области по сравнению с исходным образцом.

Точные измерения амплитуды оже-линии железа показали, что и она незначительно, но все же несколько уменьшилась, что свидетельствует об уменьшении его концентрации в приповерхностной области деформированного участка.

Если предположить, что часть атомов железа вступила во взаимодействие с атомами кислорода и углерода, то такая убыль будет малозаметной – содержание углерода в стали 08кп не превышает 0,08 %, а кислорода и того меньше. Тем более, что из данных рис. 2 видно, что пятна-образования занимают незначительную часть деформированной поверхности.

3.2 Результаты исследования рентгенофлуоресцентным методом

Одним из параметров рентгенофлуоресцентного метода является регистрация изменения отношения интенсивностей эмиссионных линий одной серии [7].

Метод позволяет по отношению интегральной интенсивности K_{α} линий рентгеновского спектра к интегральной интенсивности K_{α} судить о химической связи атомов в твердом теле.

Были измерены энергетические спектры, которые представлены на рис.6 и рассчитаны отношения $Fe K_{\alpha 1,2}/Fe K_{\alpha 1,2}$.

Получены следующие результаты. На исходном образце это отношение равно $7,0677624 \pm 0,0005$, а на деформированном $7,025773 \pm 0,0005$. Отличие в полученных результатах превышает погрешность измерений и свидетельствует об изменении химического состояния (валентности) атомов железа в деформированном образце.

Это может означать, часть атомов железа вступила в физико-химическое взаимодействие с компонентами материала образца. Незначительное расхождение в пиках деформированного (на рис. 6 – штриховая линия) и исходного образца объясняется несоизмеримостью концентрации содержания железа и остальными компонентами – углерода и кислорода.

Как видно из результатов анализа АСМ (атомно-силового микроскопа), при циклическом деформации образцов стали, значительно увеличивается шероховатость, как минимум в 2,5-3 раза.

3.3 Результаты рентгено-дифракционного анализа

Для уточнения результатов, изложенных выше, на дифрактометре Дрон-3 был выполнен рентгено-дифракционный анализ исходной и деформированной поверхности образца. Анализ дифрактограмм выявил, что на дифрактограмме деформированного образца кроме интенсивных рефлексов α -Fe появились новые слабые линии. Фазовый анализ этих линий по картотеке АСТМ показал, что наиболее подходит по межплоскостным расстояниям соединение C_2FeO_4 (оксалат железа).

Учитывая значимость этого вывода в интерпретации процесса кинетики усталости, а также то, что для образования соединения C_2FeO_4 (оксалат железа) требуется температура $600 \div 800$ °С – были проведены дополнительные измерения дифракции рентгеновских лучей (XRD) на X'Pert PRO в патогенном режиме с шагом $0,05$ °. Следует обратить внимание на то, что реальный разогрев образца не превышает $1,5$ °С перед разрушением.

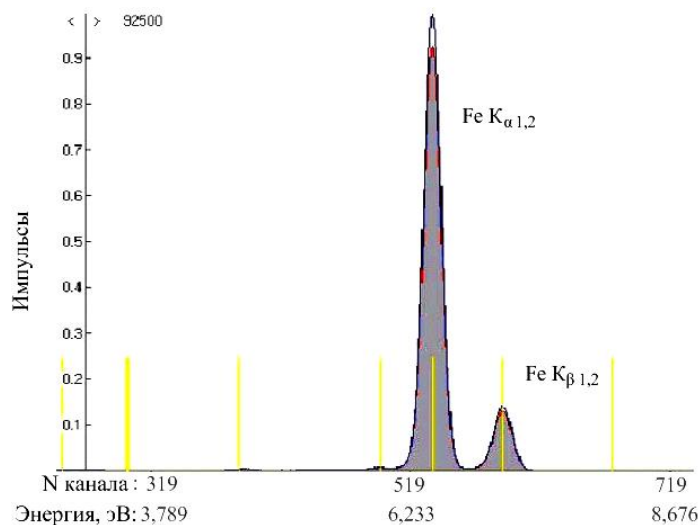


Рис. 6 – Энергетические спектры деформированного и исходного образцов

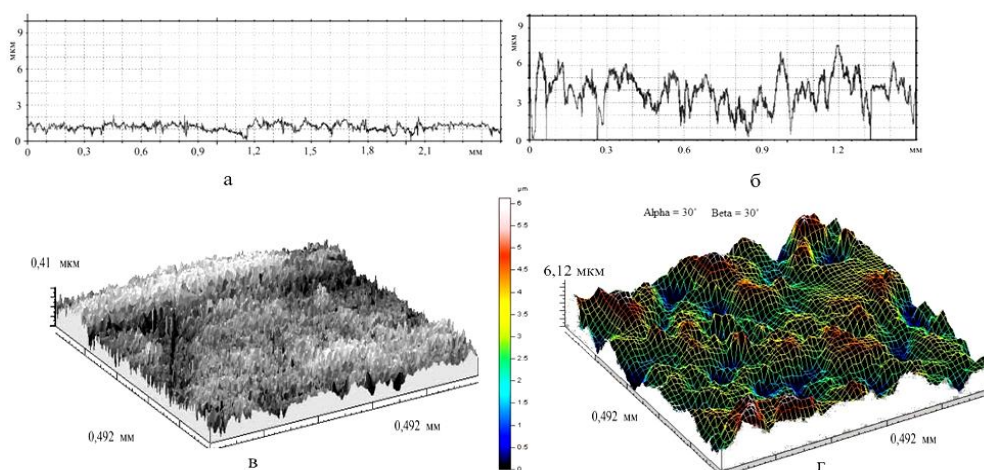


Рис. 7 – Результаты исследований проведенные с помощью атомно-силового микроскопа: профиль шероховатости исходного образца (а); профиль шероховатости деформированного образца(б); изображения поверхности полученные с помощью АСМ (в, г)

На рис. 8 показана дифрактограмма исходного образца. Из рисунка следует, что она имеет вид, характерный для α -Fe: линии α -Fe (110), α -Fe (200), α -Fe (211), α -Fe (220), α -Fe (310).

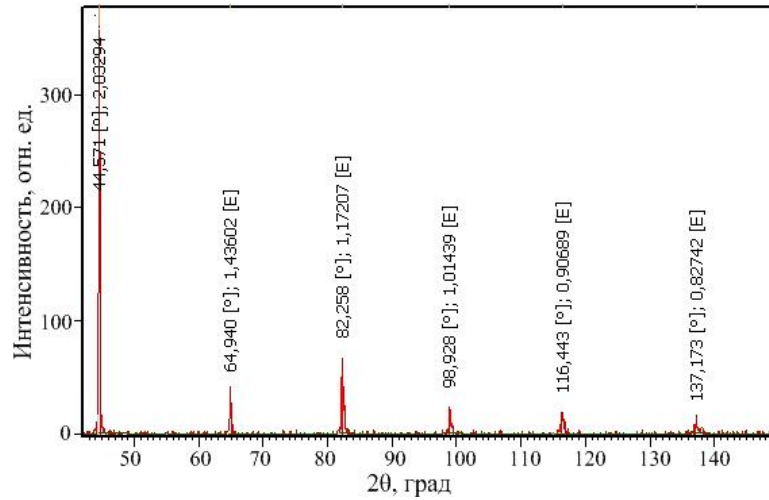


Рис. 8 – Дифрактограмма исходного образца

На дифрактограмме деформированного участка образца (рис. 9) кроме линий, характерных для α – Fe, появились две новые линии (две «вилочки» вверху дифрактограммы), что демонстрирует и подтверждает образование новых фаз. Идентификация этих фаз по данным International Centre for Data Diffraction (© 2007) показала, что они содержат следующие соединения: карбонат железа (FeCO_3 , характеристические линии при $78,3036^\circ$ и $112,7988^\circ$) и оксалат железа (C_2FeO_4 , характеристическая линия при $78,0749^\circ$).

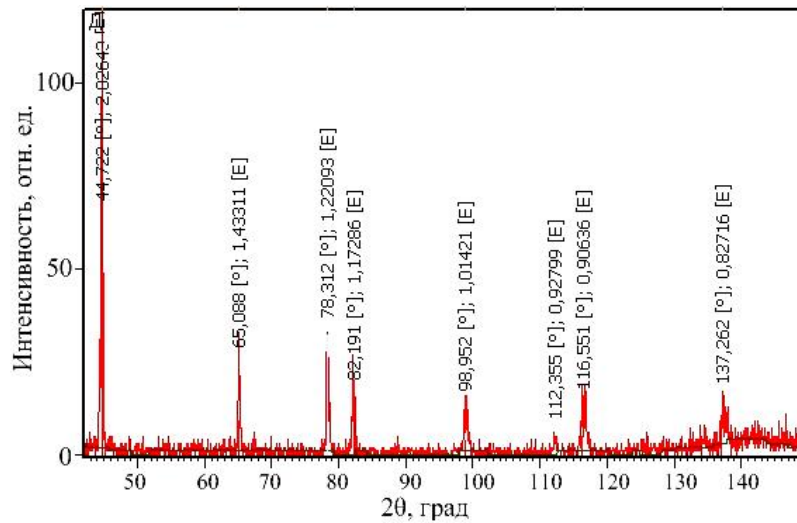


Рис. 9 – Дифрактограмма деформированного образца

3.4 Электронно-микроскопический анализ

Эти образования с применением оптической микроскопии достаточно хорошо изучены, поэтому представляет интерес их изучение при больших увеличениях. На рис. 10 (а, б, в) приведены снимки этих структур, выполненных на РЭМ JSM – 6510.

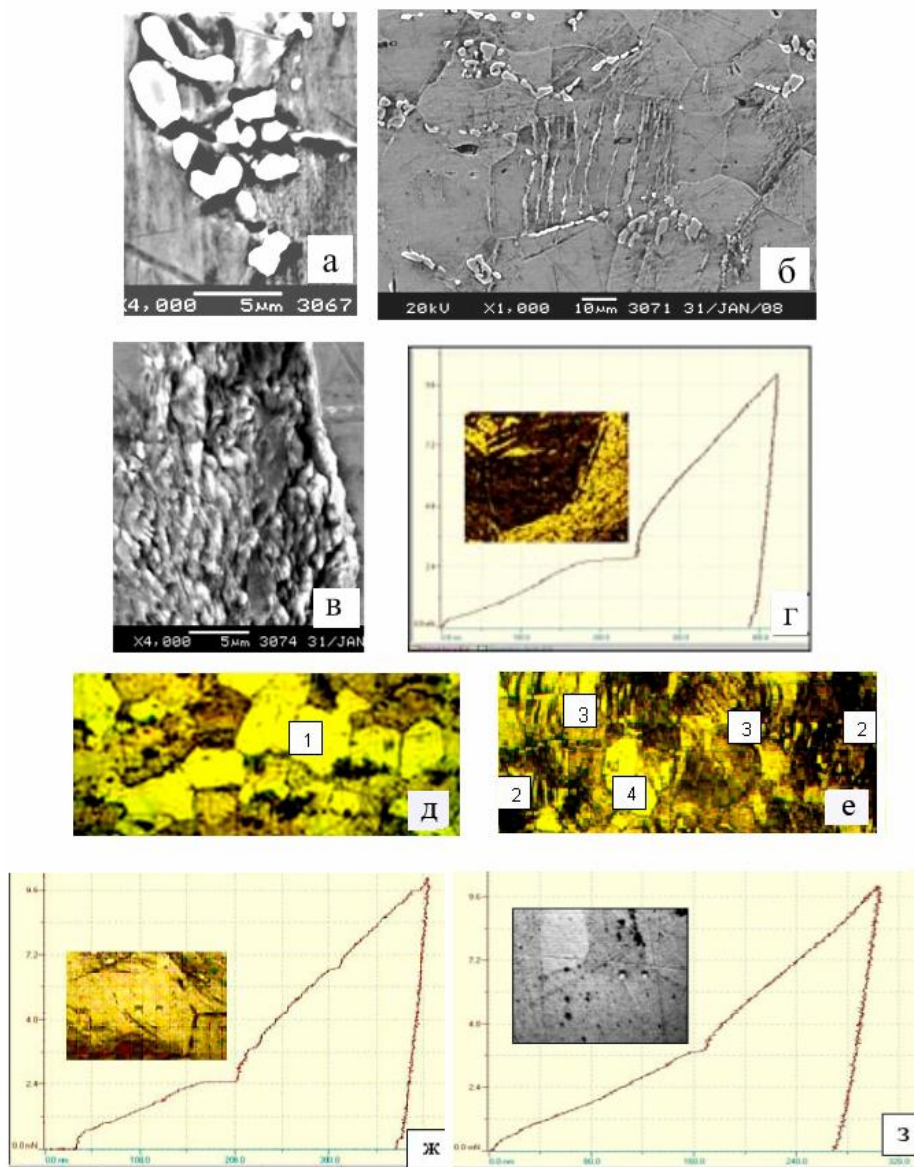


Рис. 10 – Микроструктуры стали 08кп: структурно-свободный цементит Fe_3C (а); фазы вдоль полос скольжения (б); структура темного пятна (в); темное пятно с диаграммой твердости (г); цветное изображение микроструктуры темных пятен (д, е); диаграммы нагружения-разгрузки для участков темных пятен (ж, з)

Для стали 08кп по ГОСТ 5640 – 59 допускается наличие структурно-свободного цементита Fe_3C . На рис. 2, позиция 1, они просматриваются в виде отдельных включений (в центре позиции 1) и в виде колоний-скоплений по границам зерна (в нижней части снимка). На рис. 10 а показан их вид и расположение при большом увеличении.

Выявленные образования располагаются по полосам скольжения, что и объясняет увеличение их ширины в процессе циклического нагружения (рис. 10 б в центре снимка, в обрамлении включений остаточного цементита).

На темных пятнах (рис. 10 в) они образуют сплошной массив с наличием пустот. При измерении твердости на нанотвердомере NНН – SАХ-000Х при нагрузке $P_m = 10$ мН индентер как бы «проваливается» (рис. 10 г) – площадка на диаграмме рис. 7 г. Это означает, что индентируется рыхлая мелкодисперсная смесь этих образований. При этом их твердость примерно в два раза ниже твердости исходного зерна (H_v 163 и 303 соответственно).

На основании изложенного выше можно предположить, что в процессе циклического деформирования в плоскостях скольжения вследствие циклического трения может происходить отделение микрочастиц металла и под воздействием высоких температур в субмикрообъемах создаются условия для протекания химических реакций с образованием выявленных новых фаз.

Несмотря на то, что влияние температуры на результаты усталостных испытаний хорошо известно, тем не менее, тепловые эффекты, возникающие в самом материале при циклических нагрузках, изучены мало.

Вид температурно-кинетических кривых усталости зависит от вида кристаллической решетки. На рис. 11 показаны температурно-кинетические кривые усталости для различных материалов [8]. Из данных рисунка следует, что температурно-кинетические кривые для ГЦК-металлов являются зеркальным отражением кривых для металлов ОЦК.

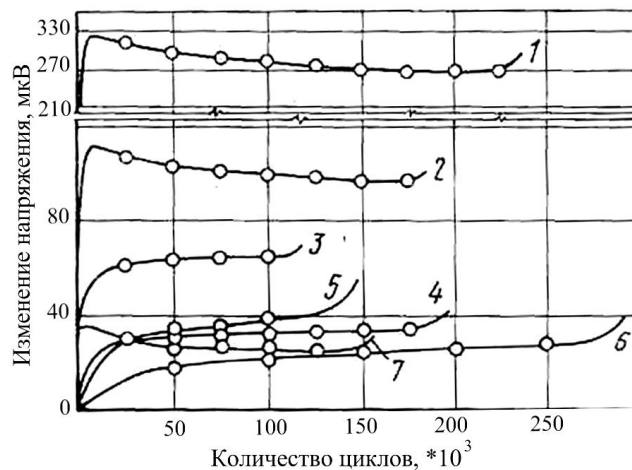


Рис. 11 – Кинетические кривые усталости: (1) сталь X18H10T; (2) латунь Л68; (3) сталь 08кп; (4) сталь 08кп; (5) армо-железо; (6) армо-железо; (7) медь

Нужно отметить, что кривые, косвенно описывающие процесс усталости (температурная, внутреннего трения, петли механического гистерезиса и т.д.), имеют качественно идентичный характер.

Роль тепловых процессов при циклических нагрузках можно проиллюстрировать следующим примером.

На рис. 12 показаны результаты по усталостному испытанию изменения внутреннего трения образцов из стали 50 с охлаждением и без него при прочих равных условиях [9].

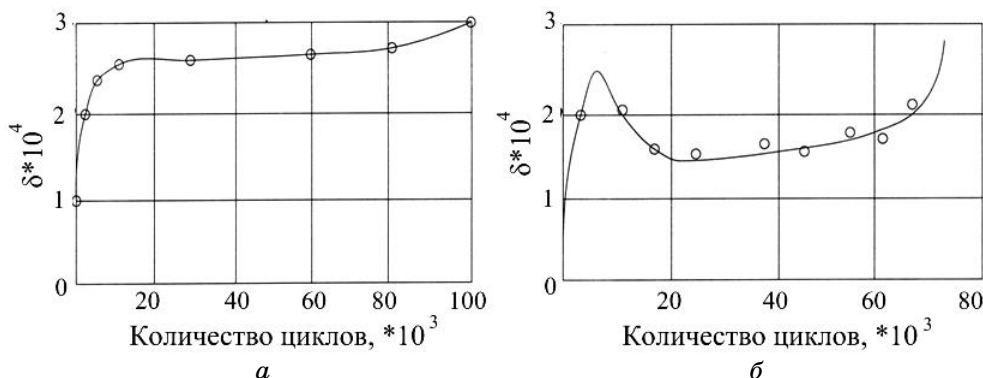


Рис. 12 – Результаты испытания: с охлаждением (а) и без охлаждения образца (б)

Из сопоставительного анализа кривых следует, что в обычных условиях – без охлаждения – кинетическая кривая имеет вид, характерный для ОЦК-металлов, а при охлаждении приобретает форму кривой для металлов ГЦК. Представляется, что данный пример является весьма убедительным доказательством влияния внутренних тепловых явлений на процесс усталости. Что касается образования новых фаз, отмеченных в данной работе, то их образование может быть обусловлено действием тепловых флуктуаций.

4. ВЫВОДЫ

Образование в исследуемой стали новых фаз при циклическом деформировании не вызывает сомнений. Условиями их образований может быть циклическое трение в плоскостях скольжения интенсивно деформируемых зерен с возможным отделением отдельных субмикроструктурных частиц металла, и под воздействием высоких температур в субмикрообъемах создаются условия для химических реакций [14]. Этот факт уточняет представления о процессах, связанных с усталостью.

В равновесном состоянии, при циклическом нагружении, в некоторых металлах (углеродистой стали, меди, поликристаллы свинца и др.) образуются темные пятна. В начальной стадии они появляются в виде отдельных мелких потемнений, которые при дальнейшем, особенно к началу разрушения, могут распространяться на все зерно и занимать значительную часть деформированного участка. Дополнительно в дифрактограммах деформированных образцов появляются новые фазы FeCO_3 -карбонат железа $78,3036^\circ$ и $112,7988^\circ$ ICDD и C_2FeO_4 оксалат железа $78,0749^\circ$. Условиями их образования может быть процесс циклического

трения в плоскостях скольжения интенсивно деформируемых зерен с возможным выделением отдельных субмикроструктурных частиц металла, и под воздействием высоких температур в субмикрообъемных участках создаются условия для химических реакций.

ФОРМУВАННЯ НОВИХ ФАЗ І ЛОКАЛЬНИХ ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУР В НАНОРОЗМІРНИХ ДІЛЯНКАХ ПРИ ЦИКЛІЧНОМУ РУЙНУВАННІ СТАЛІ

Л.А. Горбачов¹, А.Д. Погребняк^{2,3}, О.С. Кузема⁴

¹ Східно-Казахстанський державний технічний університет,
вул. Протазанова 69, Усть-Каменогорськ, Казахстан

² Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова 2, 40007, Суми, Україна
E-mail: apogrebnjak@simp.sumy.ua

³ Сумський інститут модифікації поверхні,
п/с 163, 40003, Суми, Україна

⁴ Сумський національний аграрний університет,
вул. Кірова 60, 40021, Суми, Україна

Представлено нові результати, що дозволяють по новому зрозуміти фізичні процеси втоминого деформування маловуглецевої сталі. За допомогою методів ожелектронної спектроскопії, оптичної й електронної растрової мікроскопії, атомно-силової мікроскопії внутрішнього тертя рентгено-структурного аналізу, кінетичних кривих втоми, рентгенофлюоре-центного аналізу, нанотвердості були досліджені зразки після кожного етапу встановленого деформування. Виявлено формування темних плям, смуг ковзання та утворення нових фаз карбонату заліза ($FeCO_3$) та оксалату заліза (C_3FeO_4). Умовами їх утворення можуть бути: процес циклічного тертя у площинах ковзання інтенсивного деформування зерен, з можливим виділенням окремих субмикроструктурних частинок металу, а також під дією високих температур субмікронних, локальних ділянок протікають хімічні реакції.

Ключові слова: ВТОМНЕ ДЕФОРМУВАННЯ, МАЛОВУГЛЕЦЕВА СТАЛЬ, ОЖЕЛЕКТРОННА СПЕКТРОСКОПІЯ, ВНУТРІШНЄ ТЕРТЯ, КРИВІ ВТОМИ.

FORMATION OF NEW PHASES AND LOCAL HIGH TEMPERATURES IN NANOSCALED AREALS DURING CYCLIC FRACTURE OF STEEL

L.A. Gorbachov¹, A.D. Pogrebnjak², O.S. Kuzema³

¹ East-Kazakhstan State Technical University,
69, A.K. Protazanov Str., 070004, Ust-Kamenogorsk City, The republic of
Kazakhstan

² Sumy State University,
2, Rimsky-Korsakov Str., 40007 Sumy, Ukraine
E-mail: apogrebnjak@simp.sumy.ua

³ Ukraine Sumy Institute for Surface Modification,
P.O. Box 163, 40030 Sumy, Ukraine

⁴ Sumy National Agrarian University,
60, Kirova Str., 40021 Sumy, Ukraine

The first results allowing new understanding of physical processes occurring under fatigue deformation in low-carbon steels are reported. After every stage of fatigue

deformation, samples were investigated using Auger electron spectroscopy, optical and scanning electron microscopy, atomic-force microscopy, measurements of internal friction, x-ray diffraction analysis (XRD), x-ray fluorescent analysis, measurements of nanohardness, and plotted fatigue kinetic curves. We found formation of “dark spots”, slip bands, and new phases as FeCO₃ (iron carbonate), as well as iron oxalate C₂FeO₄. They seemed to be conditioned either by the process of cyclic friction occurring in slip planes of intensively deformed grains, which possibly resulted in separation of individual submicron structured metal particles, or by action of high temperatures arising in submicrovolume local regions, in which chemical reactions are initiated.

Keywords: LOW-CARBON STEEL, FATIGUE DEFORMATION, AUGER SPECTROSCOPY, INNER FRICTION, X-RAY STRUCTURE ANALYSIS, NANOHARDNESS.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.Е. Панин, Т.Ф. Елсукова, А.В. Панин, О.Ю. Кузина, П.В. Кузнецов, *Физ. мезомех.* **7** №2, 5 (2004).
2. Л.А. Горбачев, Т.А. Лебедев, Т.К. Маринец, *Журнал прикладной механики и технической физики* **5**, 133 (1970).
3. А.В. Гурьев, Г.Ю. Столяров, *Известия АН СССР* **3**, 133 (1967).
4. Л.А. Горбачев, Автореф. канд. дис. (1971).
5. М.Г. Лозинский, *Применение метода высокотемпературной металлографии для исследования закономерностей изменения строения металлов и сплавов в процессе испытаний на усталость*, 44 (1967).
6. Л.А. Горбачев, Т.А. Лебедев, Т.К. Маринец, *Труды Ленинградского политехнического института* **314**, 128 (1970).
7. А.А. Веригин, *Энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ, Применение в промышленности* (Томск: Из-во Томск. ун-та: 2005).
8. Л.А. Горбачёв, *Заводская лаборатория* **12**, 1500 (1972).
9. Н.И. Харитонов, Н.Н. Никольский, В.С. Дронов, *Проблемы прочности* **9**, 44 (1972).
10. А.Д. Погребняк, В.М. Береснев, Ф.Ф. Комаров, и др., *ФИП* **7**, 110 (2009).
11. Л.А. Горбачев, А.Д. Погребняк, *ФИП* **7**, 14 (2009).
12. A.D. Pogrebnyak and A.M. Tolopa, *Nucl. Instrum. Meth. B* **52**, 25 (1990).
13. A.N. Didenko, V.E. Egoruschkin, V.I. Zelentsov, I.F. Isakov, G.E. Remnev, A.V. Kozhevnikov, A.E. Ligachev, V.A. Pirogov, A.D. Pogrebnyak, Sh.M. Ruzimov, S.A. Chistjakov, *Nucl. Instrum. Meth. B* **27**, 421 (1987).
14. Л.А. Горбачев, *Свидетельство об открытии нового явления*, No 241 (Казахстан: 2006).