

УДК 669.15.194.

**О ПРИРОДЕ МЕЖЗЕРЕННОГО ИЗЛОМА И ВЛИЯНИИ НИОБИЯ  
В СТАЛЯХ, УПРОЧНЕННЫХ КАРБОНИТРИДОБРАЗУЮЩИМИ  
ЭЛЕМЕНТАМИ**

к.т.н., ст.н.с. И.Л. Бродецкий, д.т.н., проф. А.И. Троцан,  
к.т.н., вед.н.с. Б.Ф. Белов, к.х.н., н.с. Ф.С. Крейденко  
*Институт проблем материаловедения НАН Украины*

Границы зерен в стали, являясь зонами искаженной структуры, представляют собой ослабленные участки в поликристалле. Образование же в них выделений (неметаллических включений) неблагоприятной формы и состава, обусловленное явлениями межкристаллитной внутренней адсорбции (МВА), приводит к увеличению доли низкоэнергетического межзеренного разрушения [1]. Это особенно важно для сталей с карбонитридным упрочнением, где МВА С, N, Ti, V, Mn, S и др. элементов может создавать предпосылки к образованию в них охрупчивающих сталь карбонитридов, имеющих вид плоских пластин (пленок) с острыми краями, размером в несколько микрон и более, которые вследствие своей формы и значительного отличия термомеханических характеристик от матрицы действуют в ней, как мощные концентраторы напряжений, инициирующие образование микротрещин. Наблюдаемые в границах зерен выделения MnS аналогичного происхождения и морфологии также опасны, вследствие их неблагоприятной формы, но из-за близости термомеханических характеристик включения и матрицы, вероятность образования на них микротрещин существенно ниже, чем у карбонитридов [2].

Нами проведено определение доли межзеренного излома в различных сталях промышленного производства, упрочненных ванадием, титаном и ниобием (литых, используемых для вагоностроения - 20ФЛ, 20ФАЛ и катаных трубных и судовых - 17Г2АФ, 09Г2ФБ, 10Г2ФБ, 09Г2БТ, 10Г2ФТ, 15ГБ, S355J2G3 на массиве из 420 образцов с острым надрезом, разрушенных ударным изгибом (ГОСТ 9454-78)).

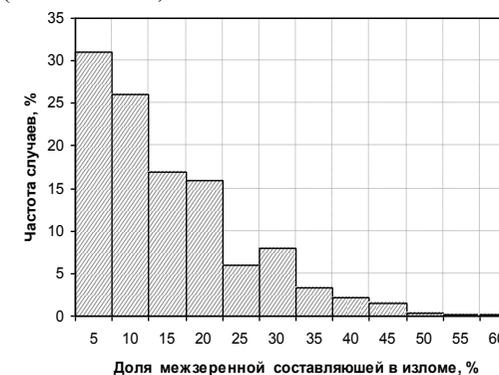


Рис.1. Частотное распределение величины межзеренного разрушения в массиве из 420 образцов сталей с карбонитридным упрочнением

Доля межзеренного разрушения определялась на каждом образце с использованием растровой электронной микроскопии при увеличении 2000 крат, которая показала, что в исследуемых сталях наблюдаются участки межзеренного разрушения, общая доля площади которых колеблется в пределах от нескольких до 50-60% (рис. 1).

На поверхности межзеренных изломов обнаружены скопления плоских остроугольных выделения карбонитридов титана, ванадия и сульфидов марганца, что указывает на целесообразность учета этого фактора при анализе механических свойств. Данное положение подтверждается результатами определения зависимости величины ударной вязкости (измеренной на образцах, вырезанных вдоль направления прокатки, что в максимальной степени исключает влияние деформируемых неметаллических включений сульфидов, оксидов и оксисульфидов внутри зерна) от доли межзеренной составляющей в изломе (рис. 2), из которого видно, что падение значений ударной вязкости в стали, упрочненной ванадием и титаном (ст. 10Г2ФТ) значительно выше, чем в стали, упрочненной ниобием (ст. 15ГБ). Аналогичные зависимости наблюдаются и на других вышеприведенных марках сталей

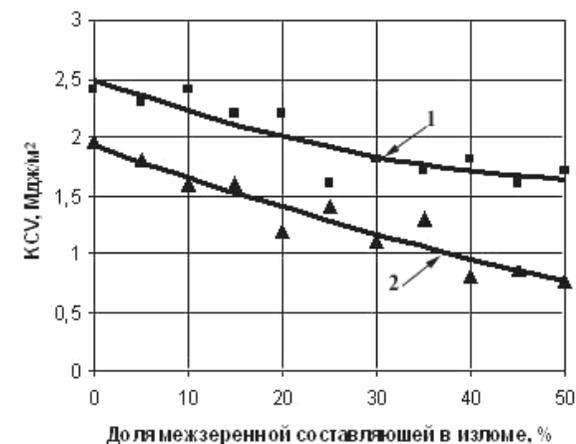


Рис. 2. Зависимость величины ударной вязкости от доли межзеренной составляющей в изломе; 1- ст. 15ГБ; 2- ст. 10Г2ФТ

Для определения природы образования межзеренного разрушения проведено исследование его поверхности с помощью Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) на приборе JAMP-10S при вакууме порядка  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  Па. Наличие в JAMP-10S системы растровой электронной микроскопии позволяет получать изображения исследуемых участков поверхности с разрешением в 25 нм. В приборе предусмотрена возможность травления (очистки) исследуемой поверхности пучком ионов аргона (скорость распыления порядка 10-20 ангстрем/минута). По растровому изображению во вторичных электронах на поверхности шлифов или изломов могут выбираться участки для анализа. При использующихся в приборе JAMP-10S ускоряющих напряжениях (по-

рядка 10 кв) и токе первичного электронного пучка ( $10^{-6}$ – $10^{-7}$  А), диаметр анализируемой зоны составляет 1,0-2,0 мкм. Глубина анализируемой зоны в интервале энергий 100-900 эв, где расположены пики Оже-переходов большинства элементов, входящих в состав стали, составляет 2-3 атомных слоев.

Согласно полученным нами результатам ОЭС, одни участки поверхности межзеренного излома стали с карбонитридным упрочнением обогащены преимущественно титаном (ванадием в меньшей степени, ниобием крайне редко, лишь в отдельных случаях), углеродом, азотом, серой (рис.3а); другие марганцем, серой (рис.3б).

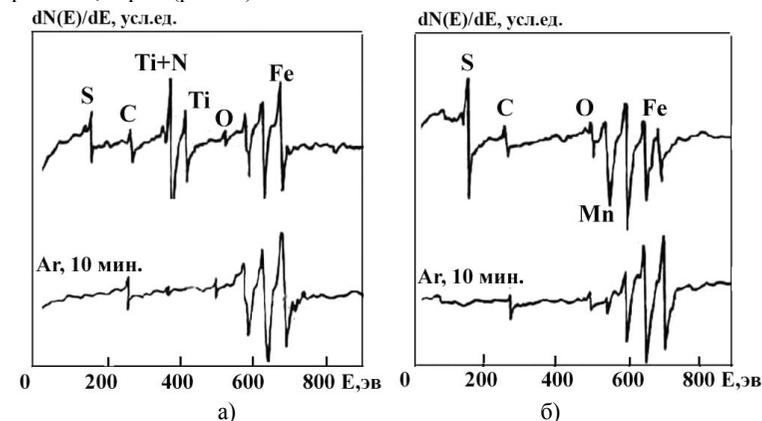


Рис.3. Характерные спектры Оже-электронов с поверхности межзеренного разрушения в исследуемых сталях

Обогащения границ зерен ниобием наблюдается лишь в единичных случаях. По мере распыления поверхности межзеренного излома ионами аргона на глубину порядка 15-25 нм обогащение снижается до уровня среднего содержания этих элементов в сталях. На разных участках межзеренного разрушения обогащение различно и более того, на одной и той же поверхности уровень обогащения в разных местах также может существенно отличаться. Это объясняется различной адсорбционной емкостью границ, которая зависит от ориентационного соотношения между зернами и ориентации самой границы. Известно, что на некогерентных границах обогащение примесью может быть во много раз выше, чем на когерентных и полукогерентных [3].

Усредненная количественная оценка степени обогащения поверхности межзеренного разрушения (границ зерен) приведена в таблице 1. Следует отметить, что к количественному анализу ОЭС необходимо подходить осторожно (ошибка измерения может превышать 20 %), так как для него используются относительный фактор чувствительности Оже-электронов для данного элемента, значения которого у различных авторов расходятся [4]. Это затрудняет проведение точных количественных определений, но позволяет выявлять тенденцию процесса и сравнивать адсорбционные способности различных элементов.

Отсутствие заметных сегрегаций ниобия в границах зерен указывает на возможность повышения его концентрации внутри зерна и, соответственно, более существенного влияния на величину зерен в нормализованной низколегированной стали, которая в значительной мере зависит от размера и объемной доли присутствующих в металле частиц, не растворяющихся в процессе термомеханической обработки.

Таблица 1

Содержания элементов на границе зерна и коэффициент обогащения границ зерен в исследуемых сталях

Элемент	Содержание элемента, % масс.		Коэффициент обогащения *
	в стали	в границах зерен	
C	0,10-0,16	6,0-24,0	60-150
N	0,008-0,012	5,0-12,0	600-1000
O	0,003-0,010	3,0-17,0	300-700
S	0,005-0,012	4,0-22,0	650-1800
Ca	0,004-0,008	2,0-6,0	570-800
Ti	0,008-0,040	3,0-21,0	360-530
V	0,020-0,050	2,0-8,0	80-170
Mn	1,24-1,72	7,0-17,0	6,0-10,0

\* - минимальные и максимальные значения

В этом контексте, ниобий (по сравнению с ванадием и титаном) является наиболее эффективным элементом, способным образовывать мелкие (размером порядка 10нм при температуре ниже 1000<sup>0</sup>С) частицы карбидов, нитридов и карбонитридов, являющимися стабильными при температурах нормализации и не имеющими склонности к росту [5].

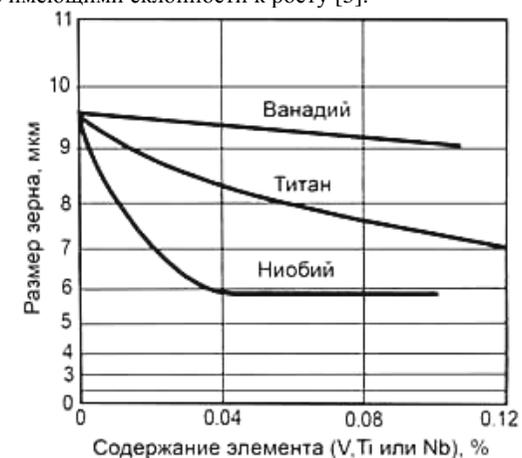


Рис.4. Влияние V, Ti и Nb на размер зерна стали с карбонитридным упрочнением.

Это указывает на существенное действие ниобия в качестве модифицирующей упрочняющей добавки, способствующей измельчению зерен (рис.4 из [5]) и подтверждается результатами работы [6], в которой показано, что повышение содержания V, Ti, Nb при раздельном и комплексном микролегировании приводит к увеличению прочностных характеристик при одновременном снижении пластичности и ударной вязкости, причем более эффективным и менее вредным упрочняющим элементом представляется ниобий.

**Выводы.** В конструкционных низколегированных сталях с карбонитридным упрочнением может наблюдаться пониженная пластичность вследствие наличия значительной доли низкоэнергетического межзеренного разрушения, обусловленного охрупченным состоянием границ зерен. Механизм охрупчивания состоит в том, что сталь, являясь поликристаллическим материалом, имеет условия для протекания явлений межкристаллитной внутренней адсорбции. Карбонитридообразующие элементы (титан и в меньшей степени ванадий), углерод, азот а также марганец, сера и кислород, присутствующие в стали, адсорбируются границами зерен, причем в одних границах может образоваться межзеренная гетерофазность (распад пересыщенного твердого раствора с образованием плоских остроугольных выделений Ti(CN), V(CN), Ti<sub>2</sub>V(CN) и MnS) «пленочного» типа, а в других - они остаются в твердом растворе. Такая химическая неоднородность ослабляет межзеренную связь и вызывает охрупчивание стали в целом.

Обогащение границ зерен ниобием и, соответственно, образование в них пленочных охрупчивающих выделений карбонитридов ниобия, практически не наблюдается, при этом он более эффективно обеспечивает измельчение зерен, что подтверждает целесообразность использования ниобия для карбонитридного упрочнения по сравнению с титаном и ванадием.

#### ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Троцан А.И. Теория и практика микролегирования с учетом межкристаллитной внутренней адсорбции / А.И. Троцан, И.Л. Бродецкий, А.И. Иценко. – Киев: КИМ. - 2009. - 272с.
2. Бродецкий И.Л. Анализ зернограницных выделений адсорбционного происхождения и их влияния на свойства конструкционной стали/ И.Л. Бродецкий, А.И. Троцан, Б.Ф. Белов // Сб. «Электронная микроскопия и прочность материалов». - 2006. – Киев: ИПМ НАНУ. – С. 142 - 146.
3. Kobayashi M. In situ tensile fracture device for Augerelectron Spectroscopy / M. Kobayashi, H. Omata // Rev. Sci. Instrum.- 1980. - V. 51, № 5. - P. 632 - 640.
4. Seah M.P. Intergranular segregation phenomena studied by AES / M.P. Seah // J. Microsc. Spectr. Electron. - 1983.- V.8, № 3. - P. 177- 191.
5. Нормализованные высокопрочные низколегированные стали/ Niobium Information. Niobium Products Company Gmb.- №9.- 1995.- С.1-4.
6. Упрочняющее и охрупчивающее действия малых добавок тугоплавких элементов в низкоуглеродистой стали / Л.А.Позняк, А.И. Троцан, И.Л. Бродецкий и др. // Металл и литье Украины.- 2001.- №1-2.- С. 12-16.