

Е. Э. ГЛИКМАН, Р. Э. БРУВЕР, К. Ю. САРЫЧЕВ

**О ВЛИЯНИИ УГЛЕРОДА НА МЕЖКРИСТАЛЛИТНУЮ
ВНУТРЕННЮЮ АДсорбЦИЮ И МЕЖЗЕРЕННОЕ СЦЕПЛЕНИЕ
В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗО — ФОСФОР***(Представлено академиком П. А. Ребиндером 9 XII 1970)*

Многие твердые растворы на основе металлов с о.ц.к.- и г.ц.к.-решеткой (Fe — P, Fe — O, Cu — Sb и др.) подвержены низкотемпературной межзеренной хрупкости. Хрупкость эту связывают обычно с межкристаллитной внутренней адсорбцией примесей (¹⁻³), однако одного этого представления, по-видимому, недостаточно, чтобы объяснить специфику действия различных примесей. Так, например, азот, кислород и фосфор вызывают межзеренную хрупкость α -железа (¹⁻⁴), но углерод, тоже весьма склонный к сегрегации на границах зерен, будучи добавлен в качестве третьего компонента, не только не вызывает, но даже устраняет ее в бинарных сплавах Fe — O (⁴), Fe — P.

В (⁴) были развиты представления, что причиной интеркристаллитной хрупкости является снижение поверхностной энергии σ_s образуемых при межзеренном разрушении поверхностей, обогащенных примесями*. С этой точки зрения, «опасными» в смысле межзеренной хрупкости являются такие примеси, которые обладают высокой межфазной активностью по отношению к границам зерен (что приводит к значительной их концентрации здесь) и одновременно высокой поверхностной активностью по отношению к свободной поверхности твердого металла-растворителя (что обеспечивает снижение величины σ_s и благоприятствует зарождению и развитию межзеренных трещин).

Склонность различных примесей к внутренней адсорбции на структурных дефектах типа дислокаций, субграниц или границ зерен не связана очевидным образом с влиянием этих примесей на энергию свободной поверхности. Примесные атомы, заметно отличающиеся по размеру от атомов растворителя, будут «упруго» взаимодействовать с границей зерна, уменьшая энергию упругих искажений на границе, и могут концентрироваться здесь при отжиге, даже если для свободной поверхности они неактивны (³⁻⁴). Поскольку в этом случае поверхностная энергия σ_s образуемых при межзеренном разрушении поверхностей возрастает, такие примеси (межфазно активные по отношению к границам зерен и неактивные по отношению к свободной поверхности) согласно (⁴) являются «полезными», так как они повышают межзеренное сцепление.

Эти представления (⁴) позволяют указать возможный путь устранения межзеренной хрупкости: микролегирование полезными примесями, которые, адсорбируясь на границах зерен, могут вытеснять оттуда опасные**.

* Мы имеем в виду избыточную энергию поверхности кристалл — вакуум, но не избыточную энергию границ зерен.

** Возможность устранения межзеренной хрупкости при вытеснении из межкристаллитных зон одной примеси (В) другой (А) неоднократно отмечалась В. И. Архаровым (³), который однако не рассматривал, чем должны отличаться А и В, чтобы адсорбция одной из них вызывала, а другой — устраняла хрупкость, и потому не указал какого-либо критерия для отыскания полезных примесей.

Рассмотрим эту возможность на примере трехкомпонентного сплава, состоящего из растворителя R, опасной примеси A и полезной B.

Склонность примесей к межкристаллитной адсорбции будем характеризовать энергией связи с границам W ($W < 0$) и примем, что $|W_B| > |W_A|$. Концентрацию A и B в объеме зерен обозначим C_A и C_B и учтем, что $C_A \ll 1$ и $C_B \ll 1$. Выражение для равновесной концентрации примесей C_G , адсорбированных после отжига при температуре T на границах зерен, в простейшей форме можно записать в виде ^(2, 6)

$$C_G^A = C_A \exp(-W_A/(kT)) [1 + C_A \exp(-W_A/(kT)) + C_B \exp(-W_B/(kT))]^{-1}. \quad (1)$$

При $|W_B| > |W_A|$ концентрации примеси B в границе при снижении температуры монотонно возрастает, стремясь к 1, а концентрация второй

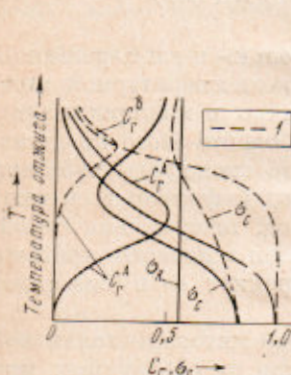


Рис. 1

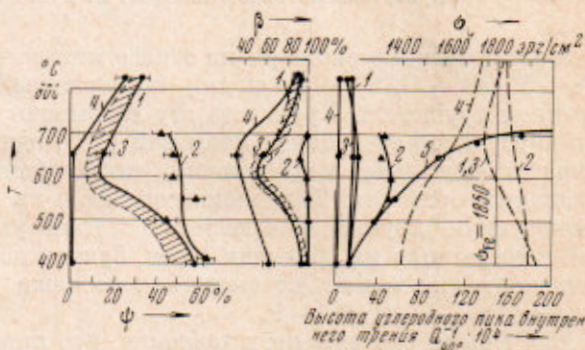


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость равновесной концентрации на границах зерен C_G и энергии межзеренного сцепления σ_c от температуры отжига T для сплава с «опасной» (A) и «полезной» (B) примесями. $|W_B| > |W_A|$. 1 — при увеличении содержания примеси B

Рис. 2. Влияние температуры отжига T на поперечное сужение ϕ , транскристаллитную составляющую β в изломе образцов, разрушенных при -196°C , и концентрацию углерода в твердом растворе (C вес. % $\approx Q^{-1}$) для Fe с 0,008% P. 1 — до науглероживания, 2 — после науглероживания, 3 — после обезуглероживания до исходного уровня, 4 — после глубокого обезуглероживания, 5 — предельная растворимость углерода в твердом растворе сплава Fe + 0,008% P ⁽¹³⁾; пунктир — расчет по (3)

примеси $C_G^A(T)$ проходит через максимум при $T^* = (-W_B) \times \times [k \ln(-W_A)(-W_B + W_A)^{-1} C_B^{-1}]^{-1}$ и уменьшается до 0 (рис. 1).

При низкотемпературном межзеренном разрушении образуются поверхности, концентрация примесей на которых остается равной C_G^A и C_G^B . В локально-конфигурационном приближении ⁽³⁾ поверхностная энергия σ_c такого твердого раствора

$$\sigma_c = \sigma_R (1 - C_G^A - C_G^B) + \sigma_A C_G^A + \sigma_B C_G^B - n_R Z_R^R [U_{AB} C_G^A C_G^B + + [U_{RA} (1 - C_G^A - C_G^B) C_G^A + U_{RB} (1 - C_G^A - C_G^B) C_G^B]]. \quad (2)$$

Здесь σ_R , σ_A , σ_B — поверхностные энергии растворителя R и примесей A и B, $C_G^A = m C_G^A$ — атомная концентрация примеси A в межкристаллитной зоне, m — концентрация центров адсорбции в межкристаллитной зоне. При реальных значениях энергии смещения $U \sim 0,01-0,1$ эв на связь для большинства металлических сплавов членами, квадратичными относительно концентраций, в (2) можно пренебречь ⁽⁴⁾. Тогда из (1) и (2) находим зависимость энергии межкристаллитного сцепления σ_c от температуры отжига, приводящего к обогащению границ примесями:

$$\sigma_c = \frac{\sigma_R + \sigma'_A C_A \exp(-W_A/(kT)) + \sigma'_B C_B \exp(-W_B/(kT))}{1 + C_A \exp(-W_A/(kT)) + C_B \exp(-W_B/(kT))}, \quad (3)$$

где $\sigma'_A = \sigma_R - m(\sigma_R - \sigma_A)$; $\sigma'_B = \sigma_R - m(\sigma_R - \sigma_B)$.

При $|W_B| > |W_A|$ характер зависимости $\sigma_c(T)$ определяется только знаками σ_A' и σ_B' в (3), т. е. соотношением поверхностных энергий чистых элементов σ_B , σ_B' и σ_A . Из (3) и определения «опасных» и «полезных» примесей $\sigma_B > \sigma_R > \sigma_A$ (5) и можно показать, что $\sigma_c(T)$ имеет минимум (рис. 1), причем рост σ_c при низких температурах происходит в связи с преимущественной адсорбцией на границах зерен «полезной» примеси с большей энергией связи, а при высоких — в связи с десорбцией примесей с границ.

Таким образом, в отличие от бинарных сплавов, где межкуристаллитное сцепление $p_c \sim \sigma_c(C_T)$ монотонно меняется с температурой отжига (1, 2, 4), в некоторых трехкомпонентных твердых растворах после отжига в определенном интервале температур можно ожидать появления минимума хрупкой прочности (пластичности) и увеличения интеркристаллитной составляющей в изломе.

Для экспериментальной проверки этих положений был взят твердый раствор на основе железа с 0,008 вес. % фосфора (А) и с различной концентрацией углерода (В) в растворе, которую определяли по высоте Q^{-1} углеродного пика внутреннего трения (пик Сноэка) (7).

Методом нуль-ползучести показано, что фосфор адсорбируется на свободной поверхности твердого железа и снижает поверхностную энергию (8a), а углерод инактивен (8b). Поверхностная энергия α -Fe $\sigma_R = 1850$ (4, 8), а фосфора и углерода (оценено по теплотам сублимации (4, 9)) $\sigma_A = 50$, $\sigma_B = 2500$ эрг·см⁻². Энергия связи атома фосфора с большеугловыми границами зерен в о.д.к.-Fe: $W_A = -0,69$ эв (8a). Известно, что углерод активно взаимодействует с границами зерен в α -железе (1, 2, 9, 10), и хотя энергия связи углерода с границами зерен не найдена, можно считать, что величина эта, по-видимому, не менее $-0,8$ эв на атом (2, 8a, 11, 12). Для другой примеси внедрения в α -Fe, азота, энергия связи с границами зерен $W = -0,9 \pm 0,1$ эв на атом (8a). Мак Лин указывает, что экспериментальным данным о равновесной сегрегации углерода на границах зерен в железе лучше всего удовлетворяют значения W_B между $-0,7$ и $-0,9$ эв на атом (2). Таким образом, фосфор является опасной, а углерод полезной примесью в железе, причем, по-видимому, $|W_B| > |W_A|$, и исходя из изложенных представлений, можно ожидать, что в сплаве Fe—P—C будут проявляться те особенности межкуристаллитной адсорбции и изменения междолинного сцепления при отжиге, которые показаны на рис. 1.

Сплав Fe—P—C был выплавлен в вакууме из карбонильного железа ($\sim 99,95\%$); после всех промежуточных операций и рафинирующего отжига в водородо образцы содержали 0,002 вес. % остаточного углерода в растворе *. После отжига при 825° С в течение 1 часа в сухом водородо образцы за 4—6 мин. охлаждали с печью до более низких температур T , отжигали при каждой T 2 час., охлаждали в воде и разрушали растяжением со скоростью $5 \cdot 10^{-3}$ сек⁻¹ при -196° С (13).

Рис. 2 показывает минимум пластичности ψ , вызванный увеличением интеркристаллитной составляющей (1— β) в изломе образцов, отожженных при 600—650° С. Электронная микроскопия показала отсутствие фа-

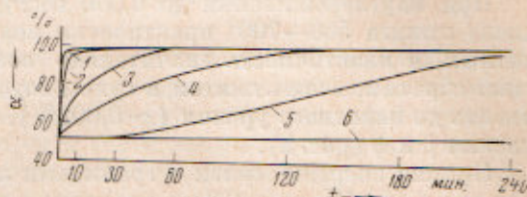


Рис. 3. Устранение интеркристаллитной составляющей β в изломе образцов Fe с 0,008% Р и $\sim 0,002\%$ С, охрупченных при 600° в течение 2 час., в процессе дополнительного отжига при более низких температурах (°С): 1—400, 2—300, 3—250, 4—200, 5—150, 6—100

* Содержание остальных примесей, вес. %: Cr, Mo, Ni, Mn, Si $< 0,006$; S—0,001, N $< 0,0001$; Sb, As, Sn, Cd спектрально не обнаружены.

зовых выделений на изломе (¹³). В том же железе, не содержащем фосфора, этот минимум отсутствует, а разрушение при -196° полностью транскристаллитное (¹³), что позволяет связать межзеренную хрупкость с адсорбцией на границах зерен фосфора, концентрация которого в сплаве примерно в 100 раз ниже предельной растворимости при 600° в α -Fe (¹⁴). Если охрупченные при 600° образцы нагреть до 825° и быстро охладить, то β и ψ возвращаются к исходному высокому уровню. Устранение межзеренной хрупкости, рост ψ и β происходит и тогда, когда хрупкие после отжига 600° образцы отжигаются при более низкой температуре (рис. 3). В рамках модели конкуренции опасной и полезной примесей, в соответствии со схемой 1, этот эффект можно объяснить преимущественной адсорбцией углерода на границах зерен при снижении температуры.

При науглероживании до 0,006 вес. % межкристаллитное разрушение после отжига 550 — 700° практически полностью сменилось транскристаллитным, а пластичность значительно возросла (рис. 2). Эффект полностью обратим: если отжигом в сухом водороде концентрацию углерода понизить до исходного уровня ($\sim 0,002\%$), то после отжига 550 — 700° вновь падают β и ψ (рис. 2).

Приняв энергию связи с границами зерен для фосфора $W_A = -0,69$; для углерода $W_B = -0,8$ эв на атом, поверхностные энергии для железа $\sigma_R = 1850$, для фосфора $\sigma_A = 50$ и для углерода $\sigma_B = 2500$ эрг·см⁻² (¹), $m = 1/2$ (^{2, 4, 8, 13}), из (3) рассчитали зависимость $\sigma_c(T_{\text{отжига}})$ для исследованных сплавов. Сравнение экспериментальных кривых $\psi(T)$ и $\beta(T)$ с рассчитанной $\sigma_c(T)$ (рис. 2), показывает, что уравнение (3) несмотря на ряд упрощений, сделанных при его выводе, правильно передает основные особенности изменения межзеренного сцепления при отжиге; существование минимума, ослабление межзеренной хрупкости при повышении температуры (в связи с десорбцией фосфора) и при понижении (в связи с преимущественной адсорбцией на границах зерен полезной примеси — углерода), а также устранение интеркристаллитного разрушения при повышении содержания углерода в сплаве. Рассчитанная и установленная экспериментально температуры минимума на кривых $\sigma_c(T)$ и $\psi(T)$ удовлетворительно совпадают.

Это свидетельствует, по-видимому, о принципиальной справедливости изложенных представлений о механизме влияния различных примесей на межзеренное сцепление и позволяет надеяться, что на их основе для многих металлов и сплавов, подверженных межзеренной хладноломкости, удастся указать полезные примеси, микролегирование которыми сможет устранить этот опасный вид хрупкого разрушения.

Авторы выражают благодарность проф. Е. Д. Щукину за полезное обсуждение затронутых в статье вопросов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
20 XI 1970

Сибирский металлургический институт
им. С. Орджоникидзе
Новокузнецк Кемеровск. обл.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. R. Low jr., Trans. AIME, 245, 2481 (1969). ² Д. Мак Лин, Границы зерен в металлах, М., 1961. ³ В. И. Архаров, С. Д. Вангенгейм, Сборн. Вопросы физики конденсированного состояния, Киев, 1969, стр. 15; В. И. Архаров, С. Д. Вангенгейм, И. Б. Ключева, ФММ, 7, 476 (1959). ⁴ Е. Э. Гликман, Р. Э. Брувер, Там же, 28, 324 (1969). ⁵ Б. Я. Пинес, Очерки по металлофизике, Харьков, 1961. ⁶ А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман, Физическая химия, М., 1964. ⁷ В. С. Постников, Внутреннее трение в металлах, М., 1969. ^{8a} E. D. Mondros, Proc. Roy. Soc. A, 286, 479 (1955); ^{8b} E. D. Mondros, Symposium on Interfaces, Melbourne, Australia, Aug. 18—22, 1969. ⁹ E. D. Mondros, Metal Sci. J., 1, 36 (1967). ¹⁰ G. Logerberg, A. Josefson, Acta met., 3, 236 (1955). ¹¹ V. A. Phillips, Acta met., 11, 1139 (1963). ¹² Н. Д. Петч, Сборн. Атомный механизм разрушения, М., 1963, стр. 79. ¹³ М. Л. Рудее, В. А. Хиггинс, Acta met., 12, 501 (1964). ¹⁴ Е. Э. Гликман, Р. Э. Брувер и др., Физ. мет. и металловед., в печати. ¹⁵ В. Н. Свечников, В. М. Пан, А. К. Шурип, там же, 6, в. 4, 662 (1958).