

ПРИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРОРАЗРЫВОВ ВОДОРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ВБЛИЗИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ

С. И. Губенко, д. т. н., проф.

Национальная металлургическая академия Украины

Микроразрушения вблизи включений могут иметь не только деформационное, но и «водородное» происхождение. Проблема «водородной» выносливости сталей остается актуальной. При понижении температуры растворимость водорода в стали уменьшается и выделяющийся при этом водород может образовывать замкнутые полости внутри металла (микроразрывы), в том числе вблизи неметаллических включений [1]. Целью работы было исследование склонности неметаллических включений к образованию водородных трещин на межфазных границах включение-матрица в колесной и рельсовой сталях.

Материалы и методики исследований. Для исследований использовали стандартные колесную и рельсовую стали в горячедеформированном состоянии. Образцы сталей подвергали изотермической выдержке в атмосфере технического водорода марки А (ГОСТ 3022-80) в течение 2 ч по следующим режимам: 1 - температура 650°C, давление газовой фазы 5 МПа; 2 - температура 1100°C, давление 5 МПа; 3 - температура 1100°C, давление 10 МПа. Количество дефектов водородного происхождения определяли после вылеживания образцов на воздухе в течение 200 ч. Критерием оценки водородостойкости сталей являлось количество дефектов (N), образовавшихся после наводороживания. Кроме того, определяли количество дефектов, отнесенное к числу включений N/N_v при просмотре 100 полей зрения. Поскольку микроразрушения водородного происхождения в основном возникали на межфазных границах включение-матрица, определяли размеры дефектов: d - средний размер расслоения, т.е. разобращения поверхности включения от матрицы и ℓ - средняя длина расслоения вдоль всей поверхности включение-матрица.

Результаты исследований и их обсуждение.

Самыми «мягкими» условиями водородного отжига были температура 650°C и давление газовой фазы 5 МПа. Вблизи всех видов сульфидов возникли микроразрывы, в первую очередь у острых концов включений, затем вдоль поверхности раздела с различными неровностями, а затем и вдоль плоской границы раздела включение-матрица. В случаях крупных включений, размеры которых были больше 20 мкм, микроразрывы представляли собой овальные микропоры (рис. 1,а). При близком расположении они сливались, что приводило к расслоению с рваными краями вдоль поверхности раздела включение-матрица. Что касается силикатов и оксидов всех типов и составов, то микроразрушения вблизи этих включений в сталях не обнаружены.

Повышение температуры до 1100°C при сохранении давления 5 МПа, привело к увеличению количества микроразрывов вблизи сульфидных включений и их размеров (рис. 1, б; табл.1).

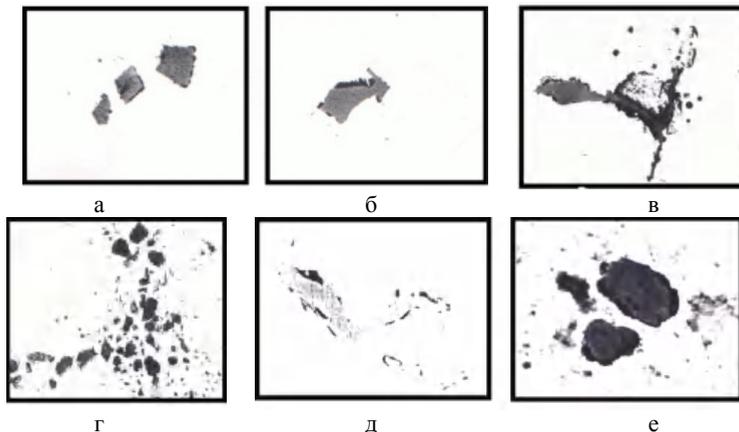


Рис. 1. Включения в рельсовой (а, б, г, д) и колесной (в, е) сталях после выдержки в атмосфере водорода (а - $t = 650^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 5 \text{ МПа}$; б, в, г - $t = 1100^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 5 \text{ МПа}$; д, е - 1100°C , $P_{\text{H}_2} = 10 \text{ МПа}$), $\times 600$.

Если величина $N/N_{\text{в}}$, равная 0,8 для первого режима, свидетельствует, что микроразрывы возникли не у всех включений, то увеличение этого показателя до 3,2 свидетельствует об образовании нескольких дефектов вблизи одного включения. Микрополости сливаются вдоль границ раздела включение-матрица с образованием расслоений с рваными краями. Между близко расположенными сульфидами в скоплении включений возникли микротрещины (рис. 1, в). Как и после первого режима, вблизи оксидных и большинства силикатных включений дефектов не обнаружили.

Таблица 1.

Параметры микроразрывов вблизи сульфидных включений в рельсовой стали после отжига в водороде

Параметры м/разрушений	$P_{\text{H}_2} = 5 \text{ МПа}$		$P_{\text{H}_2} = 10 \text{ МПа}$ 1100 С
	650°C	1100°C	
N	166,0	368,0	584,0
$N/N_{\text{в}}$	0,8	3,2	4,9
d, мкм	7,0	18,0	30,0
l, мкм	62,0	86,0	124,0

Интересен случай, представленный на рис.1, г. Это включение силикатной эвтектики сложного состава, имеющей температуру плавления порядка 1100°C , т.е. при отжиге находящегося в жидком состоянии. По-видимому, растворимость водорода в жидком силикате была достаточно высокой, чтобы при последующем охлаждении во включении возникли газовые пузыри.

Третий режим отжига в среде водорода соответствовал максимальным параметрам эксперимента - температура 1100°C , давление 10 МПа. Это привело к дальнейшему увеличению количества и размеров микроразрывов вблизи сульфидных включений (рис.1, д,е; см. табл. 1), причем как вблизи включений,

так и в их скоплениях. Сульфидные эвтектики FeS-FeO, имеющие температуру плавления 980°C, находились во время выдержки в среде водорода в жидком состоянии; в них возникли газовые пузыри как следствие повышения растворимости водорода в жидких включениях. Следует отметить, что микропоры в легкоплавких включениях находятся во всем объеме включений, а не располагаются преимущественно вдоль границ раздела с матрицей. Что касается оксидных и силикатных включений всех типов и составов, то и при максимальных в данном исследовании параметрах отжига в среде водорода микроразрывы около них не выявлены,

Если в стали встречались включения, вблизи которых в исходном состоянии (до отжига) имеются дефекты деформационного происхождения, например, вблизи карбонитридов титана, то и после отжига трещины во включениях сохраняются, причем их количество не зависит от режима отжига. Трещины и полости деформационного происхождения являются готовыми коллекторами, где может собираться водород.

Следует проанализировать условия образования дефектов водородного происхождения вблизи неметаллических включений. Многие из положений предложенных теорий образования флокенов в стали [2] применимы для неметаллических включений. Водородно-структурная гипотеза предполагает, что микроразрывы возникают при понижении температуры вследствие уменьшения растворимости водорода в стали и высоких давлений, создаваемых водородом в микропорах. Такие микропоры вполне могут возникать на границах включение-матрица, особенно в случае включений оксидов, плохо смачиваемых жидкой сталью и соответственно имеющих готовые микронесплошности на границе с твердой сталью. Различие растворимости и диффузионной подвижности водорода в аустените и феррите, увеличение подвижности и уменьшение растворимости водорода при $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении облегчает скопление водорода вблизи включений.

Вблизи частиц неметаллических включений может реализоваться и гипотеза микроскопической “водородной бомбы” [2]. Поскольку вблизи включений всегда повышена плотность дислокаций [3], микроразрывы могут возникнуть и благодаря взаимодействию водорода с растянутыми областями кристаллической решетки в зонах дислокаций. Взаимодействие атомарного водорода с дислокациями, приводящее к дрейфовой диффузии и образованию облаков Коттрелла, снижающих подвижность дислокаций, препятствует релаксации напряжений вблизи включений, которая была бы возможна в результате аннигиляции дислокаций или ухода их в межфазные границы включение-матрица.

Некоторые исследователи связывают образование скоплений водорода в сталях с межзеренными и межфазными границами, считая последние мало проницаемыми для атомов водорода.

Очевидно, подвод водорода к неметаллическим включениям облегчают вакансии. Включение может рассматриваться как пора в упруго сжатой матри-

це, заполненная другим веществом. В этом случае возникает диффузионный поток вакансий, обусловленный лапласовским давлением и направленный в сторону включения. Скопление вакансий вблизи включений согласуется с еще одной гипотезой возникновения водородных трещин, которая утверждает, что водород препятствует схлопыванию вакансионных дисков, постоянно пополняющихся водородом и постепенно превращающихся в дискообразные полости [3].

Существует также “метанная” теория образования водородных полостей, основанная на наблюдаемом иногда обезуглероживании поверхностного слоя полостей и микротрещин.

Все вышеизложенные рассуждения применимы к любым видам неметаллических включений в стали и не объясняет полученный в настоящей работе результат образования микроразрывов только вблизи сульфидных включений. Здесь напрашиваются вопросы, связанные с различием состава включений и структуры межфазных границ.

Сведений о растворимости водорода в неметаллических включениях и химическом взаимодействии водорода с ними в литературе очень мало, хотя эти данные являются очень важными в определении сопротивления стали водородной хрупкости [1,3]. Нельзя с уверенностью утверждать о растворимости водорода во включениях, например, FeO-MnO или FeS-MnS, считая, что водород может сосредотачиваться на границах включение-матрица. Растворимость водорода в оксидных системах, содержащих Al_2O_3 , CaO, SiO_2 , MnO, FeO, являющихся шлаками, зависит от интенсивности этого процесса и определяется температурой, составом, основностью шлаков и т.д. Не следует исключать возможность восстановительных реакций водорода с оксидами или сульфидами с образованием соответственно водяного пара или сернистого газа, которые не обладают, столь высокой диффузионной подвижностью в кристаллической решетке, как водород и не могут быстро уходить из стали. Влияние химического состава включений на адсорбционный эффект включений в работе [1] связывается с наличием на поверхности адсорбента (неметаллического включения) ненасыщенных химических связей, при этом максимальная окклюзия водорода сталью с сульфидами объясняется большим сродством этих включений к водороду. Наименьшей окклюзионной способностью обладает сталь, содержащая нитрид титана. Авторы работы [1] объясняют его тем, что нитриды очень тонкодисперсны и обладают большим, чем другие включения, кристаллогеометрическим сходством с металлом.

Возникает вопрос, почему все же микроразрывы обнаружены в данной работе только вблизи сульфидов? Если говорить о строении межфазных границ включение-матрица, являющихся своего рода коллекторами, в которых может накапливаться водород, то у сульфидов как раз менее вероятно наличие микронесплошностей, чем у оксидов, что связано с различной смачиваемостью включений жидкой сталью [3]. Большинство включений сульфидов хорошо

смачиваются, что влечет за собой повышенную когезионную прочность межфазных границ в твердом состоянии по сравнению с оксидами. Внимательно проанализировав условия образования микроразрывов водородного происхождения в сталях [1], стало очевидно, что практически все они одинаковы для разных типов неметаллических включений, поскольку во всех случаях возможно выполнение таких элементарных звеньев, как выделение водорода из твердого раствора, диффузии водорода к местам концентрации дефектов кристаллического строения и взаимодействие с ними, наличие межфазных границ. Но для появления микроразрывов водородного происхождения необходимо наличие не просто концентрации напряжений, а появления растягивающих напряжений. Приведенные в работах [1,3] данные физико-механическим свойствам различных включений и матрицы сталей, а также подсчет величины термических напряжений позволяют утверждать, что для многих оксидов (Al_2O_3 , SiO_2 , $FeO-MnO$, TiO_2 , Cr_2O_3 , $MnOSiO_2$, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и др.) термические напряжения являются сжимающими. Это не значит, что подвод водорода к таким включениям исключен, поскольку разложение напряжений на радиальную и тангенциальную составляющие свидетельствует о наличии растягивающих компонент [3]. Что касается включений сульфидов, то для них определено наличие в матрице растягивающих термических напряжений [3] как необходимого условия образования водородных микроразрывов.

Выводы. Анализ поведения неметаллических включений различных типов, находящихся в колесной и рельсовой сталях, при разных температуре и давлении водородопаказал, что вблизи включений после отжига в среде водорода возможны три вида микроразрушений:

- при наличии дефектов деформационного происхождения микротрещины и полости вблизи включений всех типов служат коллекторами для водорода;
- в легкоплавких включениях оксидов, силикатов, сульфидов, растворяющихся при высокой температуре в жидком состоянии водород, возникают газовые пузыри;
- микроразрывы водородного происхождения образуются вдоль границ матрица-включение только в случае сульфидных включений, что обусловлено возникновением растягивающих термических напряжений.

Опасными с точки зрения зарождения микроразрывов водородного происхождения в колесной и рельсовой сталях являются сульфидные включения.

Использованная литература.

1. Куслицкий А.Б. Неметаллические включения и усталость стали. – Киев, Техника, 1976, 128 с.
2. Шаповалов В.И., Трофименко В.В. Флокены и контроль водорода в стали. - М., Металлургия, 1987, 160 с.
3. Губенко С.И., Парусов В.В., Деревянченко И.В. Неметаллические включения в стали. – Днепропетровск, АРТ-ПРЕСС, 2005, 536 с.