

СТРУКТУРНЫЕ ДЕФЕКТЫ И СОПРОТИВЛЕНИЕ РАЗРУШЕНИЮ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ ВКЛЮЧЕНИЕ-МАТРИЦА

С. И. Губенко, д.т.н., проф.

Национальная металлургическая академий Украины

Межфазные границы включение-матрица играют важную роль при протекании структурных и фазовых превращений в сталях под действием разного типа деформационно-тепловых обработок. В процессе различных обработок происходит трансформация этих границ, характер которой определяется многими факторами (тип включения, состав матрицы, условия воздействия и т.д.). Целью данной работы был анализ данных о строении межфазных границ включение-матрица, а также факторов, определяющих их сопротивление разрушению.

Материалы и методики исследований. Структуру межфазных границ включение-матрица изучали по методикам, изложенным в работе [1]. Получены качественные картины структуры границ включение-матрица при электронномикроскопических исследованиях (микроскопы “Tesla” и ЭМВ-100Б, а также JEOL 4000EX).

Результаты исследований и их обсуждение. Исследования показали, что можно получить широкую гамму структур границ включение-матрица с участками хорошего и плохого сопряжения [1]. Различные обработки (горячая деформация, лазерное воздействие, высокотемпературный отжиг) привели к сложной трансформации границ включение-матрица, при этом каждая обработка вносила свои особенности в развитие трансформации и характер релаксационных процессов, протекающих в границах включение-матрица [1]. При горячей деформации в процессе проскальзывания на границах включение-матрица образуются фасетки, ступеньки, что свидетельствует о формировании участков границы с низкой энергией по механизму пластической релаксации, по-видимому, в результате сдвигового сопряжения решеток. В процессе лазерного воздействия реализуются скоростные массоперенос, перестройки в системе межфазных дислокаций, образование граничных фаз, что свидетельствует о сложном механизме релаксационных процессов, имеющих «диффузионно»-сдвигово-фазовый характер [1]. При высокотемпературном отжиге главную роль в протекании релаксационных процессов в границах включение-матрица играют как диффузия с активным перемещением вакансий, так и процессы возврата в межфазных границах, что говорит о диффузионно-дислокационной природе релаксации [1]. Эти процессы привели к изменению энергетического и структурного состояния границ включение-матрица, которое в зависимости от характера трансформации может быть равновесным и неравновесным в разной степени. На границах после разных обработок наблюдаются межфазные дефекты, такие как дислокации, ступеньки, плоские дефекты упаковки, расщепленные дислокации, сегрегации

примесей, граничные фазы.

При исследовании структуры границ включение-матрица в литом состоянии, а также после разных обработок обнаружены различные межфазные дефекты, которые можно разделить на структурные и химические. Структурные дефекты представляют собой фасетки-ступеньки, межфазные дислокации, внесенные решеточные дислокации, субмикропоры. К химическим дефектам следует отнести сегрегации, градиент концентрации компонентов во включении и матрице, приводящий к химическим реакциям, а также граничные фазы – продукты этих реакций.

Исследования границ включение-матрица с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии показали, что их структура в общем состоит из областей локализованных сдвигов, так называемых межфазных дислокаций несоответствия, которые отделены упруго напряженными зонами участков относительно хорошего сопряжения решеток включения и матрицы. Структура свободных поверхностей включения и матрицы характеризуется терминами «локализованных ступенек», которые отделены зонами «плоских» участков поверхности [2]. Анализ результатов исследования структуры границ включение-матрица позволяет разделить эти границы на несколько видов: специальные, содержащие немного дислокаций, вицинальные со ступеньками, а также общего типа, содержащие множество дислокаций и дефекты упаковки. Кроме того, границы включение-матрица можно разделить, по аналогии с зерненными границами, на малоугловые, среднеугловые и большеугловые. Были рассчитаны углы разориентировки Θ для разных границ (табл. 1). Эти результаты являются примерами получения различных углов разориентировки Θ , хотя их недостаточно для проведения строгой классификации границ включение-матрица по этому показателю. Не стремящаяся к нулю величина Θ добавляет границам включение-матрица крутящую (поворотную) компоненту, т.е. наличие винтовых межфазных дислокаций и дисклинаций вдобавок к наклонной компоненте, связанной с краевыми межфазными дислокациями.

Таблица 1.

Углы разориентировки Θ для разных межфазных границ

система	$\Theta, ^\circ$
TiCN ₍₁₁₁₎ - феррит ₍₁₁₀₎	3,6
MnO·Al ₂ O ₃ (220) - феррит _(a)	4,5
FeO·SiO ₂ (130) - феррит ₍₁₁₀₎	4,2
MgO·Al ₂ O ₃ (220) - феррит ₍₁₁₀₎	15,6
MnO·Al ₂ O ₃ (642) - феррит ₍₁₁₀₎	12,4
MnS ₍₁₁₁₎ - феррит _(a)	4,3
SiO ₂ (102) - феррит _(a)	32,5

Безусловно, на границах включение-матрица в случае сопряжения фаз (включения и матрицы) можно ввести понятие элементарной ячейки, однако она должна быть плоской, поскольку принадлежит поверхностному

дефекту (межфазной границе). Это рассуждение применимо для вицинальных и специальных границ включение-матрица. Поскольку сопряжение решеток включения и матрицы возможно как по параметрам их решеток, так и по кристаллографическим плоскостям с благоприятным ориентационным и размерным соответствием [1], наименьшие элементарные ячейки в границах находятся в плоскостях с наибольшими значениями индексов Мюллера $d(hkl)$. Таким образом, для границ включение-матрица можно выбрать примитивные плоские элементарные ячейки с принципиально различными сопряжениями решеток включения и матрицы, а также разными атомными сдвигами между напряженными и ненапряженными участками в структуре границ.

Декогезия (или разрушение) границы включение-матрица на две свободные поверхности может быть рассмотрена как обратимая трансформация межфазных дислокаций несоответствия в поверхностные ступеньки. И межфазные дислокации, и поверхностные ступеньки связаны с сильно искаженными зонами решеток включения и матрицы, которые окружены полями упругих напряжений. Поэтому декогезия границы включение-матрица включает в себя трансформацию внутренних зон межфазных дислокаций во внутренние зоны поверхностных ступенек, т.е. преобразование полей упругих напряжений вблизи межфазных дислокаций в окружающие поверхностные ступеньки поля напряжений с намного меньшим радиусом действия. Следует отметить, что такие рассуждения справедливы для упругих явлений, сопровождающих это преобразование. Пластические явления также несомненно имеют место и значительно усложняют процесс трансформации межфазных дислокаций в поверхностные ступеньки.

Появление ступенек очевидно связано с кристаллографической ориентацией участков границы, а также с тем, что межфазные дислокации характеризуются двумя степенями свободы, лежащими в плоскости границы. Это позволяет понять природу кристаллографической анизотропии разрушения границы включение-матрица. Исследование роли дислокаций в декогезии границ включение-матрица должно привести к качественно различному поведению вицинальных и специальных границ, а также границ общего типа включение-матрица при разрушении. В случае вицинальной границы упругая энергия взаимодействия ступенек определяется заштрихованной площадью перекрытия упругих полей смещения, окружающих каждую ступеньку, причем сила отталкивания должна уменьшаться при уменьшении расстояния между ступеньками [3].

Для специальной границы, содержащей межфазные дислокации несоответствия, упругая энергия взаимодействия дислокаций зависит от энергии их ядер. Как и в случае ступенек, энергия взаимодействия между межфазными дислокациями в границе определяется площадью перекрытия упругих полей смещений, окружающих каждую дислокацию. При наличии в границах включение-матрица общего типа множества дислокаций разных знаков, поля напряжений индивидуальных дислокаций взаимно уничтожаются и здесь важны такие параметры, как плотность и знаки дислокаций. Характер взаимодействия межфазных дислокаций в границах включение-матрица должен определяться соотношением энергий их упругого взаимодействия и

энергии ядер дислокаций в свободных поверхностях включения и матрицы. Для разрушения границы включение-матрица необходима упругая работа, способная преобразовать дальнедействующие поля напряжений возле межфазных дислокаций в действующие на короткие расстояния поля напряжений возле ступенек.

Таким образом, существуют четкие эффекты в работе адгезии, связанные с внутренними областями и упругими полями напряжений межфазных дислокаций и ступенек. Различие физического поведения границ включение-матрица разных типов состоит в том, что работа адгезии вицинальных границ включение-матрица определяется как упругими, так и внутренними эффектами; в границах общего типа, где ядра дислокаций перекрываются, доминируют внутренние эффекты, связанные с внутренней энергией межфазных дефектов; в специальных границах упругие эффекты практически не участвуют в работе адгезии [4]. Очевидно, что большеугловые границы включение-матрица общего типа представляют группу межфазных границ с наименьшей работой адгезии, за ними следуют вицинальные и затем специальные границы включение-матрица.

Природа разрушения границ включение-матрица, во многом, кристаллографическая. Энергия упругого взаимодействия дислокаций и потеря сопряженности должны приводить к быстрому увеличению энергии такой границы, по сравнению с энергиями свободных поверхностей включения и матрицы. Это приведет к относительно большой энергии границ включение-матрица и, соответственно, меньшей работе адгезии для большеугловых границ. Результаты расчетов возможных сопряжений на границах включение-матрица [1] показали особую роль плотнейших плоскостей решеток фаз (включения и матрицы) в формировании сопряжения на границе включение-матрица. Поэтому следует предположить важную роль этих плотноупакованных плоскостей, обуславливающих более низкую энергию границ включение-матрица, в работе адгезии. Однако этот фактор не является единственным, и наряду с ним важную роль играют процессы взаимодействия межфазных дефектов. Работа адгезии может быть разложена на составляющую разрыва связей (совпадающую с внутренними областями ступенек и межфазных дислокаций) и упругую энергию взаимодействия между этими дефектами. При этом работа адгезии должна зависеть от различия в количестве межатомных связей, разрушившихся на две свободные поверхности включения и матрицы, и общего количества межатомных связей в границе включение-матрица. При обсуждении роли разорванных межатомных связей очевидно, что небольшие сдвиги атомов, расположенных вблизи межфазных дислокаций и ступенек, не должны играть главную роль в рассогласовании связей, приходящихся на единицу площади границы. Представляется важным, что ядра именно межфазных дислокаций и ступенек являются причиной разрушения связей на границах включение-матрица, причем очевидно, что поскольку энергии упругих полей напряжений, приходящихся на единицу длины межфазных дислокаций и ступенек, существенно отличаются, подавляющая роль принадлежит ядрам межфазных дислокаций.

Таким образом, сильно искаженные области вблизи межфазных дислокаций в результате перекрытия упругих полей напряжений являются источником их взаимодействия в границах включение-матрица. Энергия и работа адгезии специальных и большеугловых границ общего типа определяется разорванными межатомными связями, vicinalных границ включение-матрица – упругими и внутренними эффектами. Изменение внутренней энергии U границы включение-матрица при разрыве межатомных связей представляется как кривая с минимумом, соответствующим межатомному расстоянию a_0 , а производная $\partial U / \partial a$ характеризует изменение когезионной прочности границы (рис. 1а). Схема расслоения границы при разрыве межатомных связей в момент между величинами межатомных расстояний a_0 (равновесного) и a_{\max} (перед разрушением границы) приведена на рисунке 1, б.

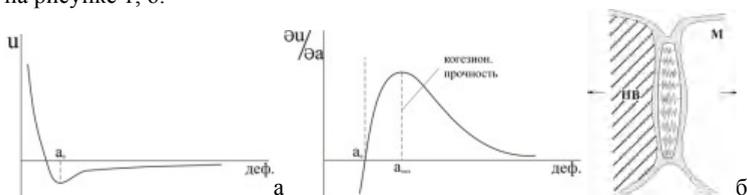


Рис. 1. Изменение внутренней энергии границы включение-матрица и ее производной от межатомного расстояния в зависимости от степени деформации (а) и схема разрыва межатомных связей на границе включение-матрица (б)

Критерием величины межфазной связи является соотношение между модулями сдвига границы включение-матрица GB-M и модулями сдвига включения GB и матрицы GM. В случае сильной связи $GB-M \sim GB, GM$ граница раздела может выдерживать достаточно большие напряжения, определяемые величиной теоретической прочности ($GB-M/15$). При слабой связи $GB-M \ll GB, GM$ граница раздела не выдерживает больших напряжений. Экспериментально определить величину GB-M для неметаллических включений в стали пока не представляется возможным. Термодинамический подход определяет работу адгезии [4] как работу, необходимую для обратимого разделения поверхности раздела включение-матрица:

$$W_{ад} = \gamma_{в} + \gamma_{м} - \gamma_{в-м} \quad (1)$$

где $\gamma_{в}$ и $\gamma_{м}$ - свободная энергия релаксированных поверхностей соответственно включения и матрицы; $\gamma_{в-м}$ - энергия релаксированной поверхности включение-матрица.

Таким образом, величина $W_{ад}$ – это обратимая работа, отнесенная к единице площади поверхности, необходимая для разрыва межфазных связей на две свободные поверхности. Точно рассчитать величину $W_{ад}$ невозможно. На практике ее можно определить приблизительно при измерении контактного угла Θ , установившегося между твердой матрицей и включением [5]:

$$W_{ад} = \gamma_{м} (1 + \text{Cos}\Theta) \quad (1)$$

Следует отметить, что адекватные измерения величин γ_m и $\cos\Theta$ представляют собой сложную экспериментальную задачу. К тому же, часто величина γ_m является анизотропной, поэтому решающим фактором может быть кристаллография межфазной границы. Таким образом, равновесное состояние устанавливается допусаемым достаточным массопереносом и ассоциируется с морфологической эволюцией и включения, и стальной матрицы. Работа адгезии, безусловно, зависит от структурных и химических дефектов границы включение-матрица. Используя данные по определению величин γ_m и Θ для разных систем [5], были рассчитаны значения работы адгезии для включений, склонных и не склонных к образованию полостей (табл. 2).

Таблица 2.

Значения работы адгезии границы включение-матрица

Система включение-матрица	$W_{ад}, \text{Дж/м}^2$
Al_2O_3 - 08Ю	0,35
$\text{MnO/Al}_2\text{O}_3$ - 60Г	0,43
$\text{FeO/Cr}_2\text{O}_3$ - 12Х18Н10Т	0,51
TiCN - 08Т	0,91
FeO/SiO_2 - 08Ю	0,95

Энергия разрушения поверхности раздела между несходными материалами Γ_i может быть определена при механических испытаниях. Для изучаемой системы включение-матрица необходимо было прибегнуть к модельной системе, хотя влияние масштабного фактора будет, по-видимому, несколько изменять результат. Пластина монокристалла сапфира Al_2O_3 (как известно, он идентичен включению корунда), находилась между двумя наращенными монокристаллами железа. На поверхности раздела была подготовлена микроскопическая трещина (1мм), а затем определена величина Γ_i в зависимости от нагрузки, при которой трещина расширяется вдоль поверхности раздела (рис. 2). Наблюдение за межфазной трещиной показало, что ее распространение вдоль межфазной границы является неустойчивым, однако, она расширяется при постоянной скорости, если приложенная нагрузка постоянна. При увеличении нагрузки скорость распространения трещины возрастала. Количественная оценка энергии разрушения, полученная в работе [5] дала величину порядка 45 Дж/м². Для модельной системы Al_2O_3 -железо получили значение сопротивления разрушению границы раздела $\Gamma_i = 42 \text{ Дж/м}^2$, что значительно выше, чем работа адгезии и близко к оцененной количественно энергии разрушения. Сопротивление разрушению монокристалла сапфира Al_2O_3 было выше ($\sim 75 \text{ Дж/м}^2$) [5]. Такое различие свидетельствует о рассеянии (диссипации) энергии, сопровождающей распространение межфазной трещины, что может быть связано с деформацией пластичного слоя (железа); тогда этот процесс можно назвать пластической релаксацией в железе, что имеет место и в системе включение-матрица стали. Максимальная плотность дислокаций $\rho^\perp \sim 1012 \text{ см}^{-2}$ была на поверхности разрушения, затем она уменьшилась при удалении от поверхности до 1010 см^{-2} .

2. Эти величины характеризуют достаточно высокий уровень пластической диссипации в железе (волну диссипации от поверхности разрушения в глубь образца).

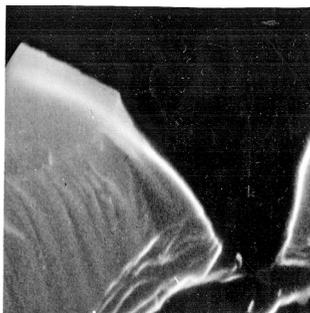


Рис. 2. Профиль фронта межфазной трещины после испытаний; $\times 1200$

По-видимому, на величину G_i оказывают влияние различные шероховатости (ступеньки), модули сдвига сапфира, железа и границы их раздела, а также толщина слоев испытуемых материалов. Вклад сопротивления разрушению G_i должен быть оценен и понят в порядке контроля механического поведения границ включение-матрица сталей.

Выводы. Предложена модель декогезии (разрушения) границы включение-матрица на две свободные поверхности как обратимую трансформацию межфазных дислокаций несоответствия в поверхностные ступеньки, включающую в себя преобразование полей упругих напряжений вблизи межфазных дислокаций в окружающие поверхностные ступеньки поля напряжений с намного меньшим радиусом действия. Проведена расчетная оценка работы адгезии и экспериментальная оценка сопротивления разрушению границ включение-матрица, что особенно важно для включений, склонных к образованию полостей и хрупких расслоений путем пластической либо хрупкой декогезии межфазных границ при различных видах нагружения.

Список использованных источников:

1. Губенко С.И., Парусов В.В., Деревянченко И.В. Неметаллические включения в стали. – Днепропетровск: АРТ-ПРЕСС, 2005. – 536с.
2. Herring C. Structure and Properties of Solid Surfaces. – USA: University of Chicago Press, 1953. – 235p.
3. Губенко С.И., Исков М.В. Структура и сопротивление разрушению межфазных границ неметаллическое включение-матрица стали // Теория и практика металлургии. – 2004. - №5. - С.30-38
4. Wolf D., Jaszczak J.A. Role of interface dislocations and surface steps in the work of adhesion // In book “Materials Interfaces. Atomic-level structure and properties. – UK: Charman and Hall, 1987. – P.662-690
5. Evans A.G., Ruhle M. Microstructure and fracture resistance of metal-ceramic interfaces // In book “Materials Interfaces. Atomic-level structure and properties. – UK: Charman and Hall, 1987. – P.654-660