

THE ULTRADISPERSE FORMATIONS OF FREE CARBON IN ALLOYS OF IRON

Baranov D.A.* , Baranov A.A., Leirich I.V.

Donetsk national technical university st. Artema, 58, Donetsk, 83000, Ukraine

The report is devoted to ways of forming of a disperse structure and properties of the iron alloys containing up to 15 % (vol.) free carbon as spherical particles with a diameter ~ 1 microns.

The experimental development of methods and their approbation was preceded with the thermodynamic analysis of processes of formation and dissolution of free carbon in iron alloys. According to its results, origin of stressing probably only in pores, which matting of a surface leads to decrease of a surface energy of an alloy. According to the analysis, the radius (r_k) a flat nucleus of the critical size on a free surface is equal:

$$r_k = \frac{t \cdot \gamma_{\perp}}{\left[\gamma_s - (\gamma_{s/g} + \gamma_{II}) \right] + t \cdot \Delta f}, \quad (1)$$

where t - thickness of a film of free carbon;

γ_{\parallel} and γ_{\perp} - accordingly the surface tension along and across a carbon film;

γ_s and $\gamma_{s/g}$ - the surface tension of a solute and a phase-to-phase surface accordingly;

Δf - change of energy of Gibbs.

From the thermodynamic analysis it is follows, that increasing of a surface energy of a solute and diminution of face surfaces of carbon films promotes their formation. For origin are especially effective fine pores in supersaturated enough carbon solution. According to calculation, at dissolving cement carbide in Fe-C alloys the diameter of a nucleus of the critical size makes ~ 10 nanometers [1]. A film of the free carbon, formed in pores the greater size, grow as a result of delivery of carbon from solution. The destiny hollow formations of free carbon by the size less than 10 nanometers are less determined. The chemical potential of carbon in them is higher, than in an environmental solution, and films growth becomes possible only at origination in immediate proximity new energy and coordination fluctuations. At the same time a hollow film of free carbon less than the critical size can long-term to be maintained in an alloy as with dissolution of them power-intensive free surfaces are exposed, that thermodynamically it is not justified. Dissolution of shell films conjugates to de-

velopment of face surfaces of free carbon and demands simultaneity of acts of a leaving of atoms of carbon and arrival of atoms of iron.

Thus, the problem of rforming of the ultra disperse, including nancrystalline, formations of free carbon is reduced to making in an iron alloy of fine pores set with a diameter = 10 nanometers. At presence of sufficient their number in an iron-carbon alloy of the eutectic makeup are formed hollow formations of free carbon, the distance between which is close to their diameter. For making similar condition in steel and pig iron, electro-machining, a flowage, and a temperature cycling and formation gas bubble up to a hardening of a melt were used.

Thermo cycling treatment with the marten-sitic transformation gave the formation in steel up to 10^9 cm^{-3} of particles of free carbon. At the martensitic transformation numerous microcracks in which of a supersaturated solute free carbon is oozed are formed. At variation of the top temperature of a cycle and a cooling medium it is possible to change the sizes of microcracks and their number, so also number of formations of free carbon. The magnification of number of particles appreciably after three cycles and the further temperature cycling affected poorly. Efficiency of a temperature cycling can be increased systematically from a cycle to a cycle by dipping of the top temperature of a cycle due to what redistribution of pores is loosened at the moment of dissolution of carbon formations and the degree of their dissolution is restricted.

The number of presipitation of free carbon increases, if a high-strength cast iron to deform at temperatures above 1000°C . So, warp by a upsetting on 75 % of pig-iron, the composition and procedure of testing are given in works [2, 3], gave the formation of numerous plugging free carbon (« a graphitic rash »), disposed separately from the deformed particles, who contains in an initial state. Results of exploration of formation of "rash" testify, that the nature of it is interlinked to origination in pig iron at the moment of warp of microseparations which surface is coated with a film of free carbon. Carbon film provided maintenance

* E-mail: fmt@fizmet.dgtu.donetsk.ua, baranovda@dn.farlep.net

and development pores because of decrease of a surface energy. Fine particles of "rash" had the spherical shape at the considerable forming of large particles so the strain resistance of pig iron under influence of stressing of free carbon varies.

The surface activity of carbon manifested in a carbon coating of cracks, promotes development of shattering. It is especially appreciable at high-temperature warp of a high-strength cast iron. Above 700°C the strain resistance of graphite is higher, than austenite. At the same time in rolled and forged pig-iron at graphite "tails" and the "whiskers" testifying the preferred deformation of stronger phase – graphite, are formed [3]. In the mechanism of origination of carbon appendixes at large particles of graphite the major role the polycrystalline of spherical particles is played due to which in the graphite, having only two systems of slipping, at mechanical action form numerous microcracks. It promotes replacement of carbon in generated pores and formation of carbon coating on their surface. Orientation of "tails" and "whiskers" testify about a volume, that in a cracks formation the tangential and normal stresses are effective also.

Intensive fine crushing of presipitation of free carbon was observed at electromachining. Depending on energy parameters of machining, in surfaces of hot deformed pig iron the band with the disperse cementite-austenitic eutectic at which post heating the ultra disperse presipitation free carbon (fig. 1, on the right) were formed.

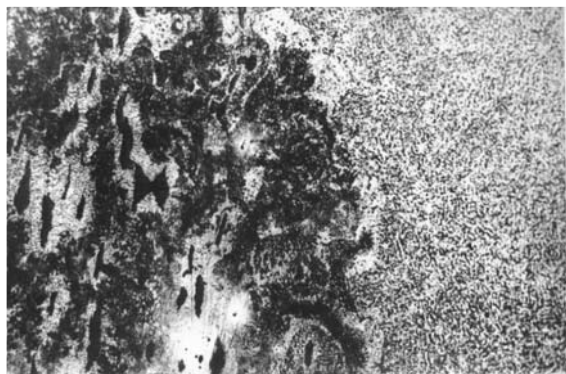


Figure 1 - Formation of free carbon in the deformed high-strength cast iron subjected to electromachining, x500

Diameter of formations and distance between them ~ 1 microns. Immediately after electromachining the microhardness of a band attained 20 GPa. Hardness decreases at heating, and 5 mines exposition at 850°C are sufficient for the complete dissolving of cement carbide. Super fast dissolving is caused by sharp magnification of number of carbon formations up to 10^{11} cm^{-3} . The nature of sharp increment of number of presipitation of free carbon is interlinked to formation of gas bubble in a melt, shrinkable micropores and a congestion of carbon clusters on phase-to-phase surfaces cementite eutectic during its crystallization.

The given data testify about a volume, that, using methods of thermomechanical processing iron-carbon alloys, it is possible to vary a dispersity of formations of free carbon in a wide range. Besides overlapping existing methods of a dispersion of formations of free carbon and a variation key parameters of the checked modes of treatments, engaging other views of the action providing forming of structure of high-carbon alloys of iron, a nickel and a cobalt with high density of submicroscopic volumetric defects is of interest. Receptions of disperse structures of free carbon in surface sections of products is for practical purposes especially important, and the technology surveyed here allows implementing it in many cases.

1. Баранов А. А. Фазовые превращения и термомоциклирование металлов. К.: Наукова думка, 1974. 232с.
2. Баранов А. А., Баранов Д. А. Перспективы технологий, основанных на совмещении горячей деформации и термической обработки чугуна // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. 2002, №7. С. 34 – 40.
3. Баранов Д. О., Неснов Д. В. Комп'ютерне моделювання формозміни графіту при деформації високоміцного чавуну // Металознавство та обробка металів. 2002, №4. С. 13 – 17.

УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ СВОБОДНОГО УГЛЕРОДА В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА

***Баранов Д. А., Баранов А. А., Лейрих И. В.**

Донецкий национальный технический университет
ул. Артема, 58, Донецк, 83000 Украина

Доклад посвящен способам формирования ультрадисперсной структуры и свойств железных сплавов, содержащих до 15% (объем.) свободного углерода в виде шаровидных частиц с поперечником ~ 1 мкм.

Экспериментальной разработке способов и их апробации предшествовал термодинамический анализ процессов образования и растворения свободного углерода в железных сплавах. В соответствии с его результатами, зарождение выделений возможно лишь в несплошностях, покрытие поверхности которых ведет к снижению поверхностной энергии сплава. По данным анализа, радиус (r_k) плоского зародыша критического размера на свободной поверхности равен:

$$r_k = \frac{t \gamma_{\perp}}{\left[\gamma_p - (\gamma_{p/z} + \gamma_{ii}) \right] + t \cdot \Delta f}, \quad (1)$$

где t – толщина пленки свободного углерода;

γ_{\parallel} и γ_{\perp} – соответственно поверхностное натяжение вдоль и поперек углеродной пленки;

γ_p и $\gamma_{p/z}$ – поверхностное натяжение раствора и межфазной поверхности соответственно;

Δf – изменение энергии Гиббса.

Из термодинамического анализа следует, что повышение поверхностной энергии раствора и уменьшение торцовых поверхностей углеродных пленок способствует их образованию. Для зарождения особенно эффективны мелкие несплошности в достаточно пересыщенном углеродом растворе. По данным расчета, при распаде цементита в Fe-C сплавах поперечник зародыша критического размера составляет ~ 10 нм [1]. Пленки свободного углерода, образовавшиеся в несплошностях большего размера, разрастаются в результате поставки углерода из раствора. Судьба полых образований свободного углерода размером менее 10 нм менее определена. Химический потенциал углерода в них выше, чем в окружающем растворе, и рост пленок становится возможным лишь при возникновении в непосредственной

близости новых энергетических и координационных флюктуаций. Вместе с тем полые пленки свободного углерода меньше критического размера могут длительно сохраняться в сплаве, поскольку с растворением их обнажаются энергоемкие свободные поверхности, что термодинамически не оправдано. Растворение скорлупообразных пленок сопряжено с развитием торцовых поверхностей свободного углерода и требует одновременности актов ухода атомов углерода и прихода атомов железа.

Таким образом, проблема получения ультрадисперсных, в том числе нанокристаллических, образований свободного углерода сводится к созданию в железном сплаве множества мелких несплошностей с поперечником ≥ 10 нм. При наличии достаточного числа их в железуглеродистом сплаве эвтектического состава образуются полые образования свободного углерода, расстояние между которыми близко к их поперечнику. Для создания подобных состояний в стали и чугунах использованы электроискровая обработка, пластическая деформация, термоциклирование и образование газовых пузырьков до закалки расплава.

Термоциклическая обработка с мартенситным превращением приводила к образованию в стали до 10^9 см⁻³ частиц свободного углерода. При мартенситном превращении образуются многочисленные микротрещины, в которых из пересыщенного раствора выделяется свободный углерод. Варьированием верхней температуры цикла и охлаждающей средой можно изменять размеры микротрещин и их число, а значит и число образований свободного углерода. Увеличение числа частиц заметно после трех циклов и дальнейшее термоциклирование сказывалось слабо. Эффективность термоциклирования можно повысить систематическим от цикла к циклу понижением верхней температуры цикла, благодаря чему ослабляется перераспределение несплошностей в момент растворения углеродных образований и ограничивается степень их растворения.

Число выделений свободного углерода возрастает, если высокопрочный чугун дефор-

* E-mail: fnt@fizmet.dgtu.donetsk.ua, baranovda@dn.farlep.net

мировать при температурах выше 1000°C. Так, деформация осадкой на 75% чугуна, состав и методика испытания которого приведены в работах [2, 3], приводила к образованию многочисленных включений свободного углерода («графитной сыпи»), размещенных обособленно от деформированных частиц, присутствовавших в исходном состоянии. Результаты исследования образования «сыпи» свидетельствуют о том, что природа ее связана с возникновением в чугуне в момент деформации микротрещин, поверхность которых покрывается пленкой свободного углерода. Углеродные пленки обеспечивали сохранение и развитие несплошностей из-за снижения поверхностной энергии. Мелкие частицы «сыпи» имели шаровидную форму при значительном формоизменении крупных частиц, так что сопротивление деформации чугуна под влиянием выделений свободного углерода меняется.

Поверхностная активность углерода, проявляющаяся в углеродном покрытии трещин, способствует развитию разрушения. Это особенно заметно при высокотемпературной деформации высокопрочного чугуна. Выше 700°C сопротивление деформации графита выше, чем аустенита. Вместе с тем в прокатанном и ковном чугуне у графита образуются «хвосты» и «усы», свидетельствующие о преимущественной деформации более прочной фазы - графита [3]. В механизме возникновения углеродных отростков у крупных частиц графита большую роль играет поликристалличность шаровидных частиц, благодаря которой в графите, обладающем всего двумя системами скольжения, при механическом воздействии образуются многочисленные микротрещины. Это способствует вытеснению углерода в образующиеся несплошности и образованию углеродного покрытия на их поверхности. Ориентация «хвостов» и «усов» свидетельствуют о том, что в образовании трещин эффективны и касательные, и нормальные напряжения.

Интенсивное измельчение выделений свободного углерода наблюдалось при электроискровой обработке. В зависимости от энергетических параметров обработки в приповерхностном слое горячедеформированного чугуна формировалась зона с дисперсной цементито-аустенитной эвтектикой, при последующем нагреве которой образовывались ультрадисперсные выделения свободного углерода (рис. 1, справа).

Поперечник образований и расстояние между ними ~ 1 мкм. Непосредственно после электроискровой обработки микротвердость зоны достигала 20 ГПа. Твердость падала при

нагревании, а 5 мин выдержка при 850°C достаточна для полного распада цементита. Сверхбыстрый распад обусловлен резким увеличением числа углеродных образований до 10^{11} см^{-3} . Природа резкого возрастания числа выделений свободного углерода связана с образованием газовых пузырьков в расплаве, усадочных микропор и скоплением углеродных кластеров на межфазных поверхностях цементитной эвтектики во время ее кристаллизации.

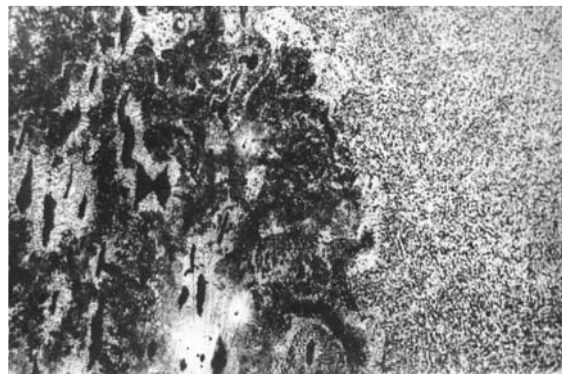


Рисунок 1 - Образование свободного углерода в деформированном высокопрочном чугуне, подвергнутом электроискровой обработке, x500

Приведенные данные свидетельствуют о том, что, используя способы термомеханического воздействия на железоуглеродистые сплавы, можно в широком диапазоне варьировать дисперсность образований свободного углерода. Помимо совмещения рассмотренных способов диспергирования образований свободного углерода и варьирования основными параметрами опробованных режимов обработки, представляет интерес привлечение иных видов воздействия, обеспечивающих формирование структуры высокоуглеродистых сплавов железа, никеля и кобальта с высокой плотностью субмикроскопических объемных дефектов. Для практических целей особенно важно получение ультрадисперсных структур свободного углерода в приповерхностных участках изделий, и рассмотренная здесь технология позволяет реализовать это во многих случаях.

Литература

1. Баранов А. А. Фазовые превращения и термодинамика металлов. К.: Наукова думка, 1974. 231с.
2. Баранов А. А., Баранов Д. А. Перспективы технологий, основанных на совмещении горячей деформации и термической обработки чугуна // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. 2002, №7. С. 34 – 40.
3. Баранов Д. О., Неснов Д. В. Компьютерное моделирование формозміни графіту при деформації високоміцного чавуну // Металознавство та обробка металів. 2002, №4. С. 13 – 17.