

Г. В. Курдюмов

УПРАВЛЕНИЯ
ЗАКАЛКИ
И ОТПУСКА
СТАЛИ

МЕТАЛЛУРГИЗДАТ · 1960

*Влад-
Влад-*

Г. В. КУРДЮМОВ

ЯВЛЕНИЯ ЗАКАЛКИ И ОТПУСКА СТАЛИ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛИТЕРАТУРЫ ПО ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Москва 1960

АННОТАЦИЯ

В брошюре освещены явления, происходящие в стали при закалке и отпуске. Рассмотрены кристаллическая структура закаленной стали, ее несовершенства, природа твердости закаленной стали, механизм и кинетика превращений аустенита в мартенсит, причины особенностей мартенситного превращения и изменения кристаллической структуры, происходящие на различных стадиях отпуска закаленной стали.

Брошюра предназначена для научных и инженерно-технических работников — металлургов, металлофизиков металлургической и машиностроительной промышленности, а также может быть использована студентами соответствующих специальностей.

Автор

Курдюмов Георгий Вячеславович

Редактор *А. М. Рабинович*

Редактор издательства *Е. И. Левит* Технический редактор *Л. В. Добужинская*

Сдано в производство 12/VI—1960 г. Подписано в печать 4/VII—1960 г.
Бумага 60×92¹/₁₆ = 2 бум. л. = 4 печ. л. Уч.-изд. л. 3,86 Заказ 313
Т-07267 Тираж 4000 Цена 1 р. 95 к., с 1/I—1961 г.—20 коп.

Типография Металлургиздата, Москва, Цветной б., 30

СОДЕРЖАНИЕ

От автора	4
I. Закаленная сталь	5
1. Природа мартенсита	5
2. Особенности строения закаленной малоуглеродистой стали	6
3. Несовершенства строения кристаллов мартенсита	11
4. Природа высокой твердости закаленной стали	15
II. Превращение аустенита в мартенсит	20
1. О причинах и движущих силах превращения	21
2. О механизме превращения	25
3. Об условиях осуществления нормального и мартенситного механизма превращения	27
4. О температурной зависимости скорости превращения..	33
5. О причинах распространения превращения на область температур	37
III. Отпуск закаленной стали	46
1. Изменения состояния твердого раствора	47
2. Образование карбидной фазы при отпуске	53
3. О природе явления отпуска	56

ОТ АВТОРА

По предложению Британской исследовательской ассоциации железа и стали (B. I. S. R. A.), Института железа и стали и Шеффилдского университета мною прочитана в ноябре 1959 г. в Шеффилде двенадцатая лекция, посвященная памяти английского металлурга В. Гатфильда (12 Hatfield Memorial Lecture).

Выбрав для лекции столь широкую тему как закалка и отпуск стали, я взял на себя очень трудную задачу. Однако в настоящее время, несмотря на большое число еще неясных вопросов и нерешенных задач этой проблемы, общая картина явлений закалки и отпуска и многие ее детали могут быть описаны с точки зрения физических представлений о явлениях в твердых телах. Такие вопросы теории закалки, как природа мартенсита, причины высокой твердости закаленной стали, природа превращения аустенита в мартенсит, представляли собой наиболее запутанные вопросы металловедения. Насколько противоречивы были представления об этих явлениях у металлургов, можно видеть из доклада Совера «Текущие теории закалки стали тридцать лет спустя» (1926), основанного на ответах наиболее крупных металлургов того времени на разосланную им анкету [1].

За три десятилетия, прошедших с тех пор, положение в этой области радикально изменилось. Решающую роль в этом сыграло применение рентгеноструктурного анализа, позволившее выяснить атомно-кристаллическое строение закаленной стали и тонкие его изменения на различных этапах отпуска, а также заложить основы представлений об атомноструктурном механизме превращения аустенита в мартенсит.

I. ЗАКАЛЕННАЯ СТАЛЬ

1. ПРИРОДА МАРТЕНСИТА

Получение особых свойств стали в результате ее закалки обуславливается, как известно, возникновением в процессе охлаждения мартенсита — главной структурной составляющей закаленной стали. В каждом зерне исходного аустенита образуется большое число кристаллов мартенсита, имеющих обычно форму пластинок. Толщина пластинок по крайней мере на один порядок меньше размеров в перпендикулярных к ней направлениях. Размер кристаллов мартенсита зависит от состояния зерен аустенита. Чем однородней и совершенней кристаллическая структура аустенита, тем крупнее кристаллы мартенсита. При большой неоднородности строения аустенитного зерна и наличии несовершенств его кристаллической структуры кристаллы мартенсита могут быть очень малы.

Решетка кристаллов мартенсита — центрированная тетрагональная, близкая к решетке α -железа и тем больше от нее отличающаяся, чем выше содержание в стали углерода [2—4].

Для понимания природы мартенсита важны следующие результаты экспериментальных исследований кристаллической решетки мартенсита углеродистых сталей [2—8]:

1) периоды решетки данной стали не зависят от температуры закалки, если она производится из однофазной аустенитной области и скорость охлаждения достаточно велика;

2) периоды решетки a и c не зависят от скорости охлаждения, если она выше критической, необходимой для предотвращения распада аустенита и отпуска мартенсита во время охлаждения;

3) периоды решетки a и c не зависят от концентрации углерода в стали, если закалка производится от одной и той же температуры из гетерогенной области (между точками A_1 и A_3);

4) если закалка ведется из однофазной аустенитной области и скорость охлаждения достаточно для предотвращения распада аустенита и отпуска мартенсита, то периоды a и c зависят только от содержания в стали углерода. Эта зависимость для отношения осей может быть с достаточным приближением вы-

ражена [8] как $c/a = 1 + 0,0467 p$, где p — весовой процент углерода в стали.

Из этих экспериментальных данных следует, что: 1) мартенсит есть пересыщенный твердый раствор углерода в α -железе; 2) периоды решетки мартенсита определяются содержанием углерода в исходном аустените; 3) мартенсит содержит в растворе столько углерода, сколько его растворено в исходном аустените; превращение аустенита в мартенсит является бездиффузионным процессом, происходит без изменения концентрации твердого раствора и заключается только в изменении решетки.

Атомы углерода в решетке мартенсита так же, как и в решетке аустенита находятся в междуузлиях решетки. Они размещаются в порах решетки $00\frac{1}{2}$ и $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, находящихся между атомами железа, расположенными в направлении тетрагональной оси [3]. Атомы углерода распределены в этих порах решетки статистически.

Решетка мартенсита закономерно ориентирована по отношению к аустениту, что выражается соотношением [9]:

$$\begin{aligned}(011)_M \parallel (111)_A \\ [111]_M \parallel [110]_A.\end{aligned}$$

2. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ЗАКАЛЕННОЙ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

В углеродистых сталях с содержанием углерода меньше 0,6% не удастся при закалке зафиксировать неотпущенный мартенсит. Частичный отпуск мартенсита успевает произойти даже при самой резкой закалке [5]. Неотпущенный мартенсит легко получается в заэвтектоидных сталях. Чем меньше содержание углерода, тем больше должна быть скорость охлаждения для получения нераспавшегося мартенсита. Это обуславливается повышением мартенситной точки при уменьшении содержания углерода и быстрым увеличением скорости распада мартенсита с повышением температуры. Степень распада для разных кристаллов различна, что обуславливается распространением превращения $A \rightarrow M$ на значительную область температур. Вследствие этого тетрагональная структура получается очень неоднородной [4, 5, 8, 10].

Нераспавшийся мартенсит с отношением осей тетрагональной решетки, соответствующим данному содержанию углерода, можно получить в сталях, содержащих менее 0,6% С, путем добавления легирующих элементов, понижающих мартенситную точку. Так, в стали с 0,53% С, содержащей 1,9% Mn, мы могли получить нераспавшийся мартенсит с четко разделенными дублетами тетрагональной решетки на рентгенограмме [11]. При

введении в сталь достаточного количества Mn и Ni нераспавшийся мартенсит получается при закалке сталей с содержанием углерода 0,5—0,2% [12].

Таблица 1

Химический состав, мартенситная точка M_n и отношение параметров тетрагональной решетки мартенсита $\frac{c}{a}$ малоуглеродистых сталей

Содержание, %				$M_n, ^\circ\text{C}$	$\frac{c}{a}$
C	Mn	Ni	Cu		
0,25	7,77	3,86	2,64	65	1,012
0,31	6,71	3,06	3,00	70	1,016
0,35	6,40	3,45	3,00	50	1,018
0,44	6,20	1,50	3,30	25	1,023
0,57	5,67	0,27	3,35	5	1,026

В табл. 1 приведены данные о составе исследованных сталей и результатах определения величины $\frac{c}{a}$. Эти данные показывают, что, если при закалке предотвращается процесс распада твердого раствора, то и в сталях с 0,2—0,6% С мартенсит имеет тетрагональную решетку с отношением осей, соответствующим его зависимости от концентрации углерода, найденной для средне- и высокоуглеродистых сталей (рис. 1).

Однако вопрос о кристаллической решетке мартенсита сталей с 0,2—0,5% С еще нельзя считать достаточно выясненным. Как известно [9, 13], применение монокристаллов позволяет получить отражение (002) при отсутствии отражения (200), и наоборот. Оказалось [12], что в сталях с 0,2—0,5% С пятно (002) получается раздвоенным даже в том случае, когда возможность распада исключается понижением (с помощью добавок легирующих элементов) мартенситной точки ниже комнатной температуры. Это можно объяснить, если предположить, что часть кристаллов мартенсита имеет тетрагональную решетку, а часть — кубическую. Из соотношения интенсивностей можно было заключить, что количество кристаллов с тетрагональной решеткой невелико при 0,2% С и растет с увеличением содержания углерода. Существование в некоторой области концентраций двух решеток мартенситной фазы известно на примере фаз β' и γ' сплавов Cu-Al или Cu-Sn [35]. Вопрос о присутствии пересыщенного твердого раствора углерода в α -железе с кубической решеткой наряду с тетрагональной решеткой требует еще дальнейшего исследования.

Скорость распада мартенсита определяется не только подвижностью атомов, которая быстро увеличивается с температурой, но и движущей силой распада, которая тем меньше, чем меньше пересыщение твердого раствора. Поэтому в простых углеродистых сталях с очень низким содержанием углерода (около 0,1% и менее), несмотря на сравнительно высокую температуру M_n (около 500°) начала превращения $A \rightarrow M$, при резком охлаждении удается получить нераспавшийся мартенсит.

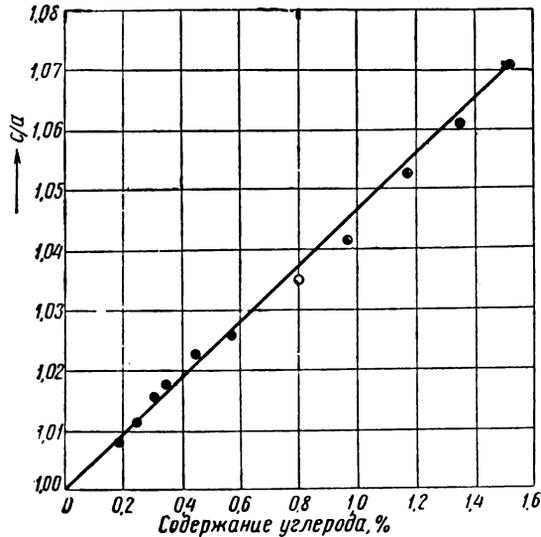


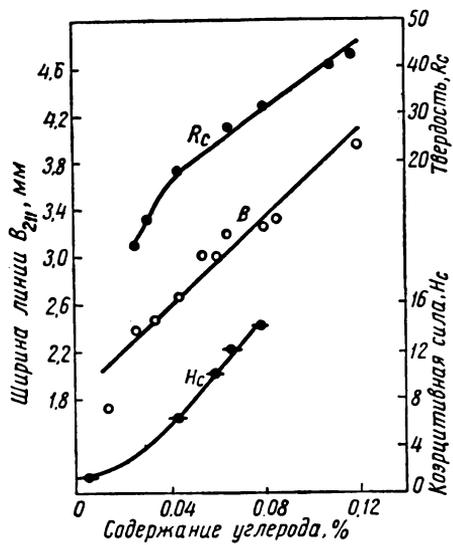
Рис. 1. Зависимость отношения осей тетрагональной решетки от концентрации углерода [12, 22, 24]

Это следует из данных о зависимости ширины рентгеновской интерференционной линии и твердости от концентрации углерода в малоуглеродистых сталях (рис. 2, 3) [101].

Получение нераспавшегося мартенсита при закалке сталей, содержащих около 0,1% С, может быть облегчено введением элементов, задерживающих вторую стадию распада мартенсита при отпуске, т. е. элементов, повышающих устойчивость твердого раствора α с содержанием 0,1—0,2% С [14, 15]. Например, при введении титана, ванадия или молибдена распад мартенсита, содержащего около 0,1% С, перемещается к более высоким температурам отпуска (выше $450\text{—}500^\circ$) (рис. 28). Очевидно, для получения нераспавшегося мартенсита при закалке здесь нет необходимости в очень резком охлаждении в области температур ниже мартенситной точки, как и нет надобности вводить элементы, понижающие мартенситную точку. В этом случае, т. е. для сталей, содержащих около 0,1% С, более трудно создать условия для переохлаждения аустенита до

точки M_n , т. е. для предотвращения выделения феррита или нормального превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ при высоких температурах. Это достигается или достаточно большой скоростью охлаждения в области температур $A_3 - M_n$ или введением элементов, затрудняющих превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ по нормальной кинетике [16—18]. Однако скорость нормального превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ может быть значительно уменьшена и путем «залечивания» нарушений кристаллической структуры аустенита, возникающих при его

Рис. 2. Зависимость твердости, ширины линий и коэрцитивной силы от концентрации углерода в сталях, содержащих менее 0,1% С [101]



образованию во время нагрева. Эти нарушения облегчают образование зародышей α -фазы при последующем охлаждении. Залечивание дефектов структуры может быть осуществлено путем нагрева аустенита до достаточно высоких температур [19]. Учет этого обстоятельства позволил, применяя нагрев выше 1150°C , закалить железо, содержащее менее 0,01% С, т. е. предотвратить «нормальное» образование зародышей α -железа и заставить протекать превращение по мартенситному механизму [20]. Образцы закаленного железа имели твердость и ширину линий такую же, как и после сильной холодной пластической деформации (рис. 4).

Элементарная ячейка решетки мартенсита чистого железа, очевидно, такая же, как и отожженного железа. Кристаллы мартенсита чистого железа отличаются от кристаллов отожженного железа только своей микро- и субмикроструктурой (размеры, форма, нарушения кристаллической структуры), что обуславливается различием в механизме образования кристаллов. Мартенситный механизм превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ приводит к состоянию, аналогичному тому, какое получается в результате холодной пластической деформации железа [20, 26].

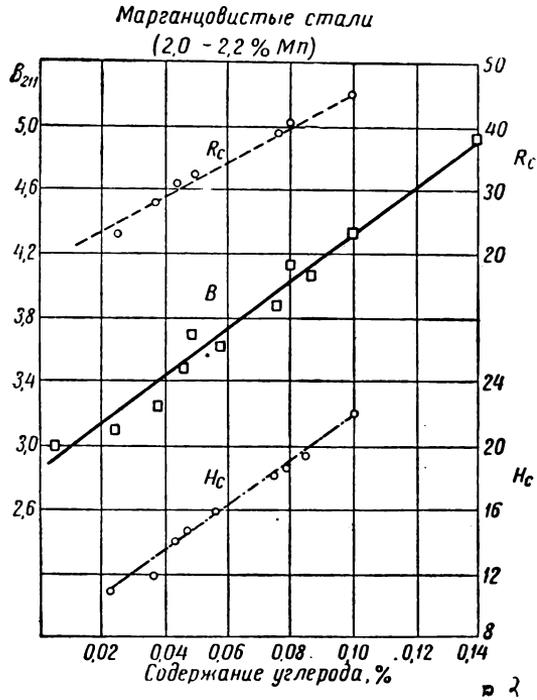


Рис. 3. Зависимость твердости, ширины линий и коэрцитивной силы от концентрации углерода в легированных сталях, содержащих 2% Mn [101]

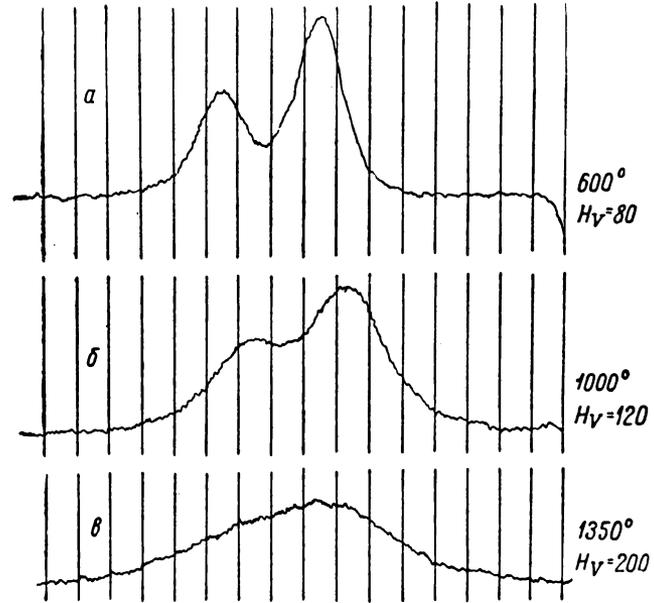


Рис. 4. Распределение интенсивности в линии (220) (Fe-излучение) и твердость железа, содержащего менее 0,01% С, при различной термической обработке. После 80%-ного холодного обжатия $H_V = 200-220$ [20]

При наличии уже 0,01% С и более кристаллы мартенсита отличаются от отожженного α -железа не только по структурному состоянию, но и наличием растворенного углерода. При увеличении его количества до некоторого содержания решетка мартенсита остается кубической. В этом случае атомы углерода размещаются в решетке между атомами железа по любой из трех тетрагональных осей куба, а возможно и в других порах. Решетка мартенсита остается, по-видимому, кубической и при содержании 0,1% С; непосредственными измерениями периодов решетки это пока не установлено вследствие недостаточной точности измерений. При содержании углерода 0,2% и выше уже отчетливо обнаруживается тетрагональная решетка [12]. По-видимому, корреляция в распределении атомов углерода и тетрагональная симметрия появляются при содержаниях углерода между 0,1% и 0,2%.

3. НЕСОВЕРШЕНСТВА СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ МАРТЕНСИТА

На существование больших несовершенств строения кристаллов мартенсита закаленной стали указывали на рентгенограммах большая размытость и сильное ослабление интенсивности интерференционных линий, а также астеризм пятен на

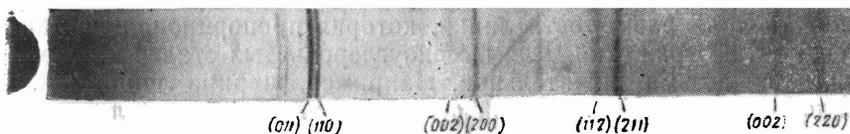


Рис. 5. Рентгенограмма порошка мартенсита, электролитически выделенного из закаленной стали с 1% С [22]

рентгенограммах закаленных монокристаллов. В выяснении основных факторов, обуславливающих эти особенности интерференционной картины закаленной стали, большую роль сыграло, с одной стороны, применение монокристаллов аустенита [21], с другой — исследование порошков мартенсита, электролитически выделенных из закаленной стали [22—24]. При исследовании монокристаллов благодаря закономерной ориентировке решетки мартенсита по отношению к решетке аустенита можно было исключить трудности, связанные с перекрытием линий дублетов тетрагональной решетки, и выбирать для исследования наиболее выгодные интерференции [21].

Исследование порошка мартенсита показало, что изолированные его кристаллики обладают тетрагональной решеткой с такой же зависимостью постоянных решетки от концентрации углерода, как и в закаленных образцах, однако дают значительно менее размытые линии (рис. 5). Первый факт является непосредственным доказательством того, что зависимость перио-

дов решетки мартенсита от концентрации углерода в стали определяется только наличием растворенного углерода и не связана ни с какими напряжениями. Второй факт позволил сделать непосредственные выводы о природе микронапряжений (искажений второго рода), вызывающих большую размытость линий, надежней определить размеры областей когерентного рассеяния и уточнить измерения интенсивности линий [23, 25].

а. Области когерентного рассеяния и упругая деформация кристаллов мартенсита

Изучение угловой зависимости размытости линий мартенсита показало, что причиной размытости является как наличие микронапряжений (неоднородных деформаций микрообластей), так и малая величина областей когерентного рассеяния рентгеновых лучей [21]. Последняя, в пределах точности измерения, не зависит от содержания углерода в стали и равна приблизительно 200—300 Å для мартенсита безуглеродистого железа [26, 27] и для стали с высоким содержанием углерода [21, 23]. Наиболее надежно эта величина могла быть оценена при исследовании выделенных порошков мартенсита. В этом случае размытость обуславливается практически только одним этим фактором и пропорциональна секансу угла отражения [23].

В результате изолирования кристалликов мартенсита исчезает та доля размытости линий, которая пропорциональна тангенсу угла отражения. Для высокоуглеродистых сталей эта доля является весьма значительной. Например, ширина линии (220) сплошного куска закаленной стали достигает 100 и более миллирадиан [21], а после выделения кристалликов мартенсита она падает до 20—25 миллирадиан (Fe-излучение) [23].

Эти данные позволили сделать заключение, что размытость линий, пропорциональная тангенсу угла отражения, обуславливается неоднородной упругой деформацией кристаллов мартенсита (например, изгиб пластинок мартенсита), вызываемой внешними по отношению к каждому кристаллику силами. При изолировании кристаллика, т. е. при освобождении его от окружающей среды, силы, обуславливающие его упругую деформацию, исчезают [25].

Величина упругой деформации $\frac{\Delta d}{d}$ кристалла мартенсита закаленной стали в сильной мере зависит от содержания углерода и растет при его увеличении. Уже в стали с 0,1% С она имеет значения около $2,5 \times 10^{-3}$ — 3×10^{-3} , т. е. в несколько раз больше упругой деформации микрообластей холоднодеформированного железа. При высоком содержании углерода величина $\frac{\Delta d}{d}$ может достигать значений, близких к 10^{-2} .

Малая величина областей когерентного рассеяния кристаллов мартенсита является одной из характеристик, присущих их

внутреннему строению. Она не изменяется от того, находится ли кристалл мартенсита в сплошном куске закаленной стали или же изолирован. Что касается неоднородных упругих деформаций, то они не представляют собой характеристику, присущую внутреннему строению кристаллов мартенсита. Они возникают вследствие воздействия одних частей зерна аустенита на другие в результате изменения формы микрообластей при образовании кристаллов мартенсита. При изолировании кристаллов эти деформации исчезают.

Однако максимальная величина упругой деформации микронапряжений кристаллов мартенсита данной стали может служить характеристикой их механических свойств, а именно предела их упругой деформации. Изучение размытости линий закаленной стали показывает, что этот предел сильно зависит от наличия растворенного углерода и быстро растет с увеличением его концентрации.

Так как толщина пластинок мартенсита имеет порядок 10^{-4} , то число областей по толщине кристалла имеет порядок 100. Поэтому, при изгибе пластинки отдельные когерентные области будут деформированы практически однородно [25].

б. Статические смещения и тепловые колебания атомов

Наличие атомов углерода, внедренных в решетке железа, приводит к смещению атомов железа из их идеальных положений. Очевидно, это смещение должно быть наибольшим для атомов, являющихся непосредственными соседями атома углерода, и уменьшается по мере удаления от него. При этом смещения в направлении тетрагональной оси должны быть значительно больше смещений в перпендикулярных направлениях [8]. Такое заключение вытекает из того, что наличие углерода в растворе вызывает сильное изменение среднего расстояния между атомами железа по оси c и слабое по осям a , как это видно из приведенной выше зависимости периодов решетки a и c от содержания углерода. Такое действие находится в соответствии и с предполагаемыми координатами атомов углерода в решетке мартенсита: расстояние между атомами углерода и железа в направлении оси c значительно меньше расстояний между ними в перпендикулярной плоскости.

Определение среднеквадратичных смещений атомов железа из идеальных положений в решетке с помощью измерения интенсивности интерференций подтвердило это предположение [28, 29]. Средний квадрат смещений атомов в направлении тетрагональной оси оказался в два раза большим, чем в перпендикулярном направлении, по данным, полученным на изолированном порошке мартенсита (рис. 6) [23]. На рис. 7 представлена зависимость среднего квадратичного смещения атомов железа

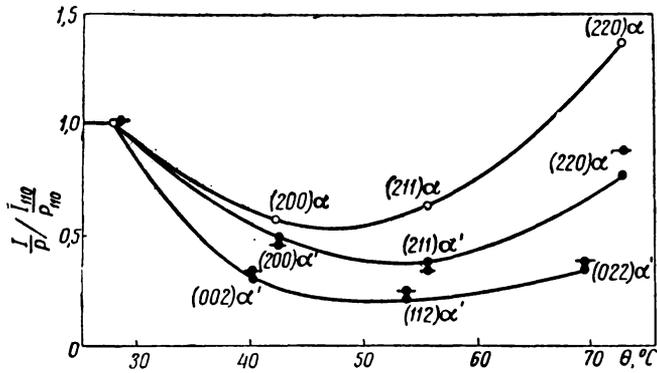


Рис. 6. Ослабление линий мартенсита по сравнению с линиями α-железа. Больше ослабление показывают линии с большим третьим индексом [23]:

○ — феррит; ● — мартенсит (экспериментальные данные), —●— мартенсит (расчетные данные)

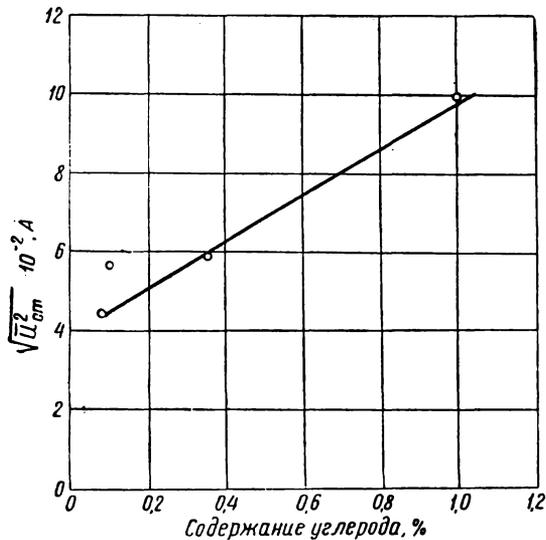


Рис. 7. Среднеквадратичные статические смещения атомов в решетке мартенсита в зависимости от концентрации углерода [30]

(без учета анизотропии) от содержания углерода в стали, полученная из измерений интенсивности в молибденовом излучении [30].

Таблица 2

Характеристическая температура Θ , среднеквадратичные смещения атомов из положения равновесия — динамические ($\sqrt{\overline{U}_{\text{дин}}^2}$) и статические ($\sqrt{\overline{U}_{\text{ст}}^2}$) для отожженного железа и для закаленных сталей с различным содержанием углерода

%, С	Θ , К	$\sqrt{\overline{U}_{\text{дин}}^2}$, Å	$\sqrt{\overline{U}_{\text{ст}}^2}$, Å
Fe _α	430	0,115	—
0,08	435	0,114	0,045
0,10	435	0,114	0,057
0,35	390	0,126	0,059
0,84	365	0,133	0,085
1,0	360	0,136	0,100

Наличие атомов углерода, растворенных в α -железе, приводит не только к нарушению правильной периодичности в расположении атомов в решетке, т. е. к статическим смещениям атомов в решетке мартенсита. Оно вызывает и ослабление сил межатомной связи, тем большее, чем выше содержание углерода. Это следует из того, что при одной и той же температуре среднеквадратичные отклонения при тепловых колебаниях атомов в решетке мартенсита имеют большую величину, чем в решетке α -железа (табл. 2) [30]. На рис. 8 приведены результаты определения характеристической температуры по данным об интенсивности интерференций мартенсита при комнатной температуре и температуре жидкого азота. В соответствии с этим модуль Юнга закаленной стали понижается с повышением содержания углерода [31].

4. ПРИРОДА ВЫСОКОЙ ТВЕРДОСТИ ЗАКАЛЕННОЙ СТАЛИ

При закалке стали возникают два рода структурных особенностей, присущих закаленной стали [25]. Во-первых, в результате мартенситного механизма роста кристаллов образуется характерная микро- и субмикроструктура: большое число пластинок мартенсита внутри каждого аустенитного зерна (в малоуглеродистых сталях аустенит превращается почти полностью); субмикроскопические размеры областей когерентного рассеяния внутри этих пластинок; неоднородная упругая деформация пла-

стинок; закономерная кристаллоориентационная связь, обуславливающая сохранение определенной роли исходного аустенитного зерна в поведении закаленной стали. Во-вторых, вследствие бездиффузионного характера мартенситного превращения кристаллы мартенсита представляют собой пересыщенный твер-

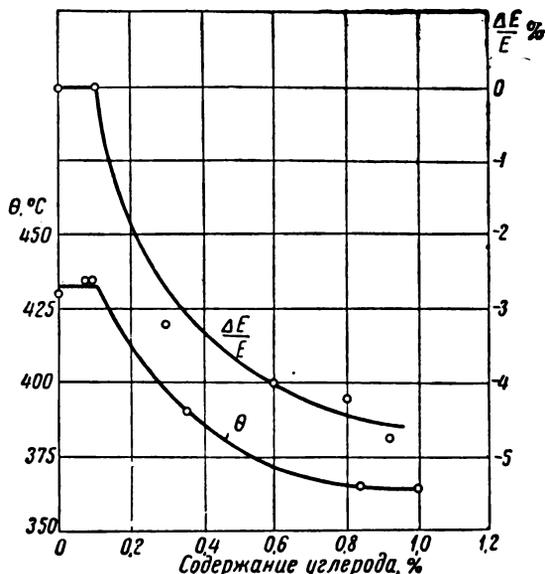


Рис. 8. Зависимость характеристической температуры (θ) мартенсита (определенной рентгенографическим методом) от концентрации углерода и относительное изменение модуля

при закалке $\frac{\Delta E}{E}$ [31]

дый раствор углерода в α -железе, не существующий при стабильном состоянии стали.

Структурные изменения первого рода вызывают в отношении поведения металлов под нагрузкой такой же эффект, как и холодная пластическая деформация. Закаленное легированное железо и закаленное чистое железо, если при их закалке осуществляется мартенситное превращение в чистом виде, имеют прочностные характеристики, близкие к тем, которые приобретают эти материалы в отожженном состоянии при высоких степенях холодной пластической деформации. В этих материалах при закалке, в результате мартенситного превращения, происходит, как и при холодной пластической деформации, изменение только микро- и субмикроструктуры, без изменения химического состава α -фазы. Свойства кристаллов α -фазы в малых объемах остаются неизменными.

При закалке же стали, наряду с возникновением такой же микро- и субмикроструктуры, изменяются и свойства самих кристаллов α -фазы, поскольку меняется их химический состав, вследствие образования пересыщенного твердого раствора углерода в α -железе. При этом сильно возрастает сопротивление деформации самих кристаллов — повышается предел их упругой деформации. Более высокое сопротивление деформированию кристаллов мартенсита стали, чем кристаллов α -железа, очевидно, присутствию атомов углерода, внедренных в решетку железа.

Высокий предел упругой деформации самих кристаллов мартенсита и является основным фактором, обуславливающим высокую твердость закаленной стали. Это свойство кристаллов мартенсита, содержащего в твердом растворе углерод, определяет специфику свойств закаленной стали. Она отличается значительно большей твердостью, чем холоднодеформированное железо или железо, закаленное на мартенсит.

Роль свойств кристаллов мартенсита в сопротивлении закаленной стали пластическому деформированию отчетливо проявляется уже при рассмотрении закаленных малоуглеродистых сталей. На рис. 9 представлена связь между твердостью закаленной стали и величиной упругой деформации кристаллов мартенсита (микронапряжения), определенной из размытости линий для сталей с содержанием углерода в пределах от 0,03% до 0,12% С [101, 33]. Пропорциональность между твердостью и величиной упругой деформации можно было бы трактовать как влияние на твердость самих упругих деформаций микрообластей. Однако, как показали специальные исследования, такие свойства, как предел текучести и твердость сплавов, остаются неизменными при изменении микронапряжений в широких пределах (рис. 10), если не изменяется микро- и субмикроструктура металла [32]. Существование указанной зависимости (рис. 9) определяется тем, что измеряемые по ширине линий микронапряжения характеризуют сопротивление самих кристаллов мартенсита пластическому деформированию (предел упругой деформации) [25, 26].

Представления о роли, какую предел упругости деформации кристаллов в микрообластях играет в прочности металлов, упроченных путем закалки на мартенсит или с помощью холодной пластической деформации, — были подтверждены при исследовании упрочнения железокремниевых сплавов [33]. На рис. 11 показано, что твердость и величина микронапряжений $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)$ холоднодеформированных сплавов растут при увеличении содержания кремния параллельно росту твердости отожженных сплавов.

Таким образом, повышение сопротивления деформированию стали в результате закалки обуславливается, с одной стороны,

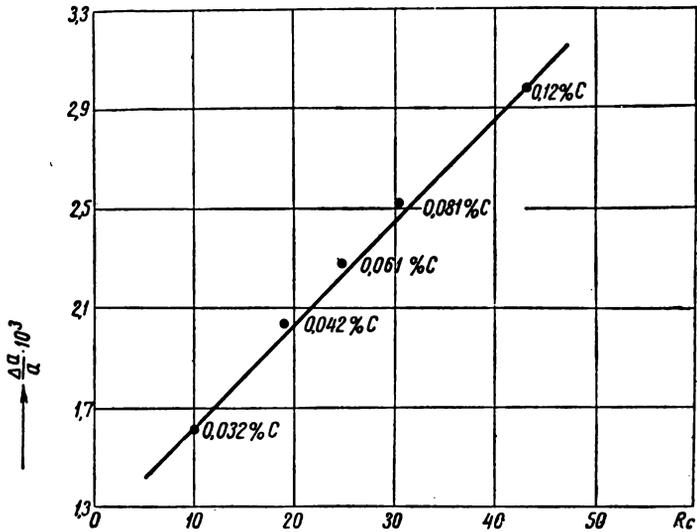


Рис. 9. Связь между твердостью после закалки и величиной микронапряжений в сталях, содержащих менее 0,1% С [33]

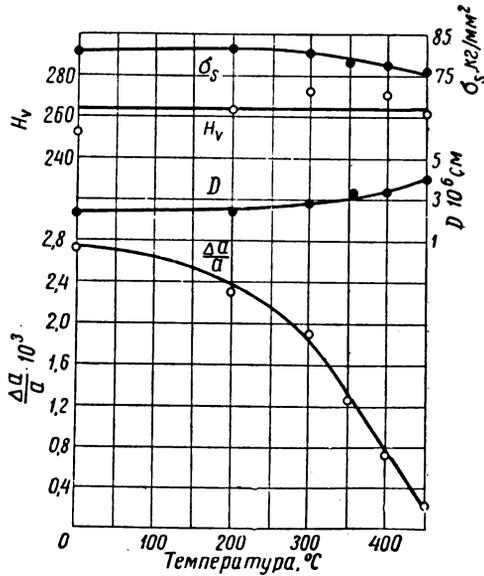


Рис. 10. Изменение тонкой структуры и прочностных характеристик при отпуске упрочненного закалкой железоникелевого сплава (25% Ni)

образованием тонкой микро- и субмикроструктуры зерна, а, с другой, — высоким пределом упругой деформации самих кристаллов мартенсита, связанным с наличием растворенного в них

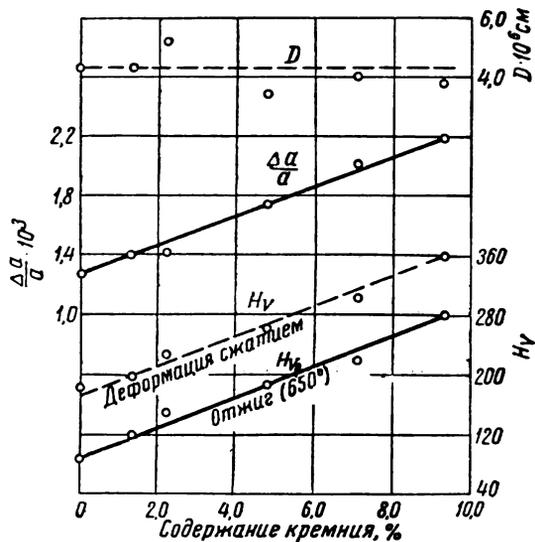


Рис. 11. Изменение твердости отожженных сплавов, величины упругой деформации и твердости холоднотемпературнодеформированных сплавов в зависимости от содержания Si

углерода. Первый фактор дает вклад, мало зависящий от содержания углерода, второй вносит тем больший вклад, чем выше содержание углерода в мартенсите, и является главным фактором, обуславливающим высокую твердость закаленной стали.

II. ПРЕВРАЩЕНИЕ АУСТЕНИТА В МАРТЕНСИТ

Быстрое охлаждение стали, нагретой до высоких температур, предотвращает течение диффузионных процессов распада аустенита. Однако аустенит не переохлаждается до комнатной температуры — в процессе охлаждения он превращается в мартенсит. Твердый раствор углерода в γ -железе превращается в пересыщенный твердый раствор углерода в α -железе, существующий только в метастабильном состоянии. Превращение заключается лишь в изменении упаковки атомов без изменения концентрации твердого раствора.

Мартенситное превращение обладает рядом особенностей, резко отличающих его от всех других превращений в твердом состоянии. Превращение аустенита в мартенсит было первым, в котором эти особенности были обнаружены. В дальнейшем оказалось, что превращения с такими характерными чертами имеют место во многих металлах и сплавах и являются одним из главных видов превращений в области температур, в которой процессы диффузии и самодиффузии протекают медленно. В настоящее время все превращения этого типа называют мартенситными.

Известен ряд особенностей мартенситного превращения [34—37]. Однако основным его признаком, определяющим и все другие особенности, является своеобразный механизм образования кристаллов новой фазы, а именно кооперативное и закономерное перемещение атомов, протекающее так, что они смещаются один относительно другого на расстояния, не превышающие межатомные; в результате же перестройки атомов получается макроскопический сдвиг (изменение формы превращенного объема в виде макроскопического сдвига) [35, 38]. Внешним признаком такого механизма является рельеф на полированной поверхности образующийся в результате превращения. Кооперативность, т. е. взаимосвязанность и упорядоченность атомных перемещений при перестройке, обуславливает возможность превращения при низких температурах, при которых диффузионные перемещения атомов весьма редки.

Сдвиговый характер перестройки решетки обуславливает возникновение больших упругих деформаций в процессе роста кри-

сталлов мартенсита, большую роль напряжений в кинетике мартенситных превращений и ряд других особенностей.

С механизмом образования кристаллов новой фазы связана и одна из главных особенностей мартенситных превращений — ограниченность изотермического их протекания, обуславливающая распространение на область температур.

Большой интерес, который с давних пор проявляют металлурги к превращению аустенита в мартенсит, обуславливается, с одной стороны, необычным его характером, с другой стороны, тем, что с ним связана проблема закалки стали. Для понимания природы этого превращения необходимо установить, что именно является причиной и движущей силой превращения, каков его механизм, а также выяснить причины следующих главных особенностей кинетики превращения: а) большая скорость образования отдельных кристаллов мартенсита и отсутствие их последующего роста; б) быстрое затухание процесса возникновения новых кристаллов мартенсита при остановке охлаждения и распространение превращения на некоторую область температур.

Кроме того, требуют объяснения и такие явления как аномальное влияние скорости охлаждения на протекание превращения аустенита в мартенсит; протекание превращения в процессе пластической деформации; стабилизация аустенита.

1. О ПРИЧИНАХ И ДВИЖУЩИХ СИЛАХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Причины мартенситного превращения аустенита не отличаются от причин всех других фазовых переходов в твердом состоянии; в области ниже определенной температуры существует состояние твердого раствора с меньшей свободной энергией, чем при аустенитном состоянии. Так как мартенситное превращение происходит без изменения концентрации твердого раствора, то оно может рассматриваться как превращение в однокомпонентной системе [35]. Аустенит и мартенсит представляют собой с этой точки зрения кристаллические модификации твердого раствора, подобные полиморфным модификациям чистых металлов или химических соединений [8]. Свободная энергия каждой из этих модификаций (F_A и F_M) имеет свою температурную зависимость. Точка пересечения кривых свободной энергии (T_0) определяет ту температуру, выше которой устойчива одна модификация — аустенит, а ниже другая модификация — мартенсит. Точка T_0 определяется химическим составом твердого раствора и может быть вычислена при наличии данных о тепловых свойствах обеих модификаций твердого раствора [39, 40]. Для сплава железо-углерод температура T_0 быстро понижается с увеличением концентрации углерода и выше определенного содержания углерода становится ниже эвтектоидной линии.

При отсутствии диффузионных процессов распада твердого раствора ниже T_0 появляется движущая сила, делающая возмож-

ным переход $A \rightarrow M$; эта движущая сила тем выше, чем больше разность свободных энергий аустенита и мартенсита $F_A - F_M$. Превращение, однако, начинается не сразу после перехода через T_0 , а в точке M_n , лежащей значительно (для сталей приблизительно на 200°) ниже точки T_0 (рис. 12). При нагреве мартенсита

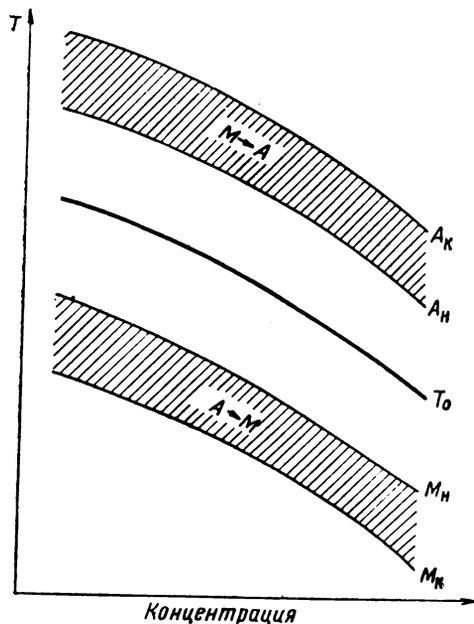


Рис. 12. Схематическая диаграмма прямого и обратного мартенситного превращения твердого раствора различных концентраций. T_0 — температура метастабильного равновесия обеих кристаллических модификаций твердого раствора [35]

выше точки T_0 величина F_A становится меньше F_M и следует ожидать обратного перехода мартенсита в аустенит [35].

Впервые обратное превращение мартенситной фазы в исходную было обнаружено при нагреве β' -фазы в медноалюминиевых сплавах [41, 42]. Благоприятными условиями здесь являются малая скорость распада твердого раствора (при охлаждении и нагреве в воздушной среде распад не происходит) и малый гистерезис превращения (несколько десятков градусов). Мартенситный характер обратного превращения $\beta' \rightarrow \beta_1$ был установлен в работах, опубликованных в 1937—1938 гг. [43, 44]. В других случаях мартенситных превращений, при наличии необходимых условий, также удавалось наблюдать обратный переход [35, 38, 47]. В сталях наблюдать превращение мартенсита в аустенит трудно даже при очень больших скоростях нагрева, вследствие большой скорости распада мартенсита. В результате обратного мартенситного превращения, так же как и прямого, возникает рельеф на полированной поверхности (рис. 13, 14) [45, 46]. Обратный мартенситный переход наблюдали в безуглеродистых сплавах железа. Распад твердого раствора здесь происходит очень мед-

ленно. Результаты исследований обратимости мартенситного превращения в сплавах железа указывают на наличие большого гистерезиса превращения, характерного, по-видимому, для перехода гранцентрированной решетки в объемноцентрированную.

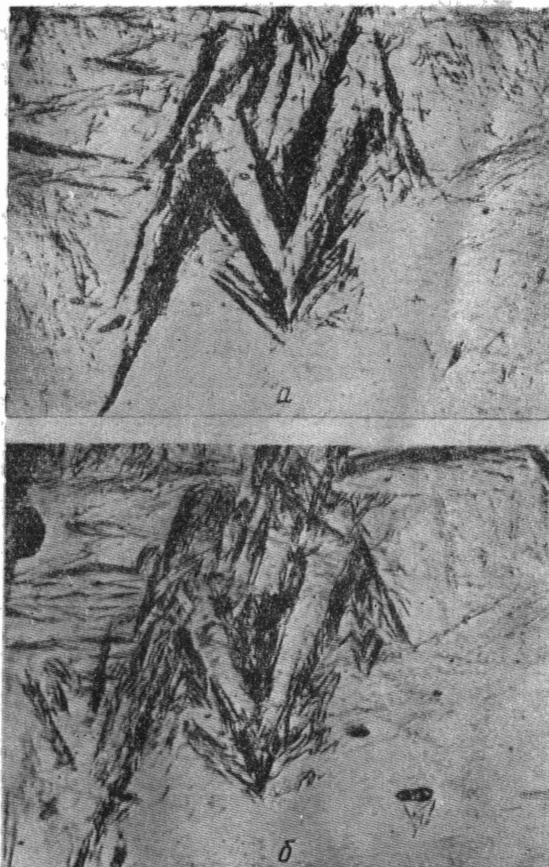


Рис. 13. Мартенситное превращение при охлаждении и нагреве. Сплав Fe-Ni (30%). $\times 150$ [46]:
a — рельеф после охлаждения полированного шлифа в жидком азоте; прямое превращение $\gamma \rightarrow \alpha$; *b* — тот же образец после полировки, быстрого нагрева до 600° и последующего охлаждения в воде; рельеф обратного превращения $\alpha \rightarrow \gamma$

Этот большой гистерезис затрудняет экспериментальное определение точки T_0 .

Главной причиной наличия гистерезиса является возникновение значительной энергии упругих деформаций («упругая энергия») в процессе образования кристаллов мартенсита. Требуется большое переохлаждение, чтобы выигрыш в свободной энергии из-за изменения решетки мог компенсировать упругую энергию.

Известно, что превращение $A \rightarrow M$ возможно выше точки M_n при пластической деформации аустенита. Вместе с тем, чем больше удалена температура деформации от точки M_n , тем большая степень деформации нужна для превращения $A \rightarrow M$, а выше

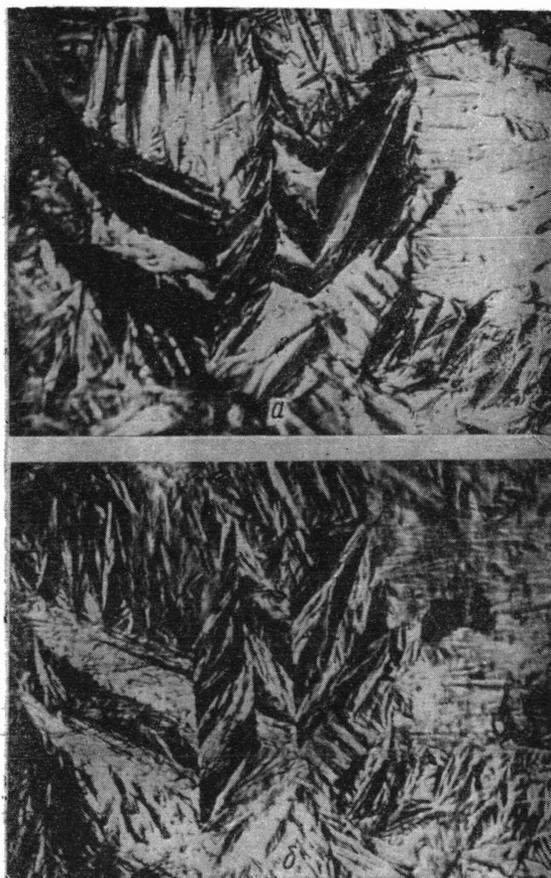


Рис. 14. Мартенситное превращение при охлаждении и нагреве. Сплав тот же, что на рис. 13, но другой участок шлифа:
а и *б* см. рис. 13

определенной температуры никакая пластическая деформация уже не может его вызвать [48].

С точки зрения описанных выше представлений о движущей силе мартенситного превращения пластическая деформация может вызвать образование мартенсита только в той области температур, в которой решетка мартенсита термодинамически более устойчива, т. е. ниже T_0 . Таким образом, определяя температуру деформации, при которой аустенит еще переходит в мартенсит,

мы можем более точно сказать, ниже какой температуры мартенсит является термодинамически более устойчивым.

Выше T_0 пластическая деформация может оказывать обратное действие, т. е. вызывать переход мартенситной фазы в аустенит при температурах ниже обычно наблюдаемого нормального перехода при нагреве.

Это позволяет экспериментально определять температуру, выше которой устойчив аустенит. Таким способом оказалось возможным определить концентрационную зависимость T_0 для сплавов Co-Ni, а также температуру T_0 для сплавов Fe-Ni [40, 49].

С точки зрения изложенных представлений напряжения, играющие большую роль в превращении аустенита в мартенсит, сами по себе не могут рассматриваться как причина и движущая сила превращения. Они влияют лишь на его кинетику.

2. О МЕХАНИЗМЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

а. Образование кристаллов мартенсита как перестройка решетки

Мартенситное превращение, представляющее собой образование кристаллов новой фазы внутри старой, должно протекать, как и все другие процессы подобного рода, путем образования зародышей и их дальнейшего роста. Экспериментальные данные о превращении аустенита в мартенсит, в особенности аналогия образования кристаллов мартенсита с образованием деформационных двойников [48] и строго закономерная ориентировка решетки мартенсита [9], привели к представлению, что рост кристаллов мартенситной фазы состоит в закономерной перестройке решетки, при которой атомы не обмениваются местами, а лишь смещаются один относительно другого на расстояния, не превышающие межатомные [35, 38, 50]. Подтверждением такого представления было установление того факта, что в случае, когда исходное состояние является упорядоченным твердым раствором, то и мартенситная фаза также представляет собой упорядоченный твердый раствор. На основе такого представления о механизме можно было заранее рассчитать координаты атомов обоих элементов, входящих в твердый раствор, в элементарных ячейках мартенситных фаз (например, γ' -фазы сплавов Cu-Al и α' -фазы сплавов Cu-Zn). Вычисленные положения атомов были подтверждены экспериментально [51—53].

Представление о правильной перестройке позволило понять большую скорость образования кристаллов мартенсита, «скачкообразный» характер их возникновения. При таком механизме нет необходимости в диффузионных перемещениях атомов, скорость которых для железа при температурах ниже 300° очень мала. Сама перестройка должна осуществляться таким образом, чтобы в результате ее могли произойти перемещения материала сдвигового характера, которые обнаруживаются изучением мик-

рельефа, возникающего при превращении на полированных поверхностях [37, 46, 47]. Атомноструктурный механизм перестройки должен удовлетворять экспериментально полученным кристаллогеометрическим соотношениям мартенсита и аустенита (ориентировка решетки, ориентировка пластинок, направление и величина сдвига) [37]. В настоящее время детали механизма еще нельзя считать установленными.

б. Сопряженность решеток аустенита и мартенсита при росте

Одним из существенных предположений о характере перестройки атомов является представление о том, что во время перестройки сохраняется когерентность или сопряженность между решетками аустенита и растущего кристалла мартенсита [35].

При таком положении, в случае сдвигового характера перестройки решетки, должны возникать большие напряжения сдвига, увеличивающиеся при росте кристалла мартенсита.

Большая скорость роста имеет место лишь при сохранении когерентности. Она обуславливается кооперативным характером перестройки, когда перемещения атомов единообразны и взаимно связаны. При достижении определенной величины напряжений происходит разрыв когерентности, т. е. нарушение на границе порядка в расположении атомов и исчезновение сопряженности решеток. Нарушение когерентности должно приводить к прекращению роста, так как неупорядоченный рост, обусловленный индивидуальными, некооперативными, перемещениями атомов при низких температурах, происходит с весьма малой скоростью.

Предположение о когерентном росте позволило объяснить с одной стороны, большую скорость образования отдельных кристаллов мартенсита, а с другой, — отсутствие их последующего роста вследствие нарушения когерентности. С когерентностью и возникновением напряжений связана и форма мартенситного кристалла. Она должна быть такой, чтобы при данном его объеме возникающая в результате превращения энергии упругой деформации была минимальной.

в. Термоупругое равновесие и упругие кристаллы мартенсита

Представление о когерентном росте привело к предсказанию и последующему обнаружению явления «термоупругого равновесия» при мартенситном превращении и «упругих кристаллов» мартенситной фазы.

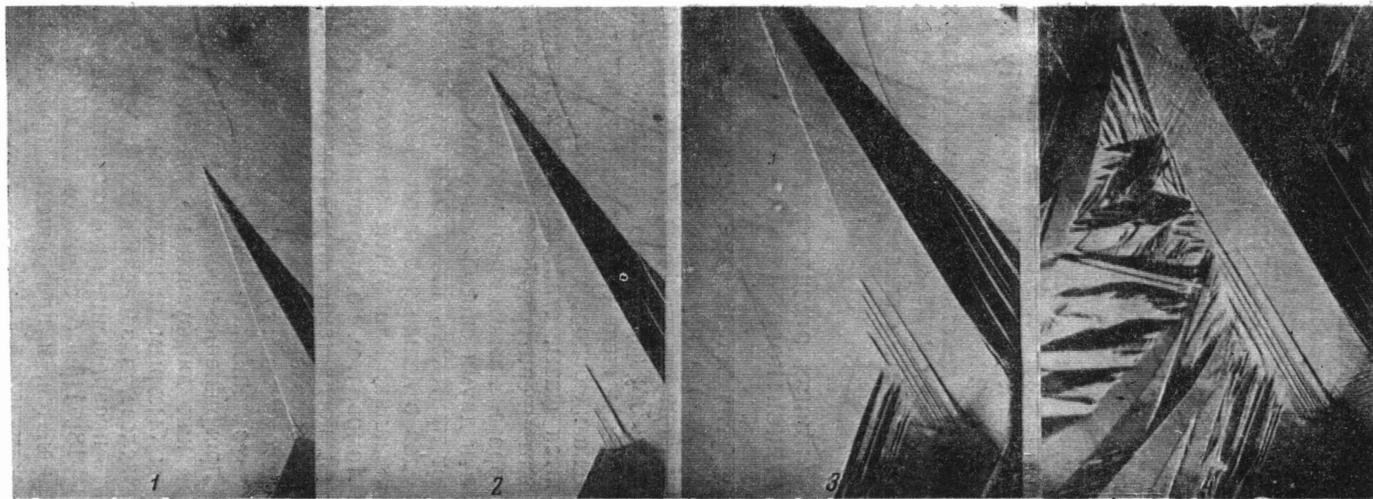
Возможность такого явления вытекала из следующих соображений. При сдвиговом характере перестройки во время роста кристалла быстро увеличиваются напряжения в области, окружающей растущий кристалл. Движущая сила превращения определяется разностью свободной энергии сплава до и после изме-

нения решетки. Однако при росте возникает значительная «упругая энергия», быстро увеличивающаяся с ростом кристалла (с увеличением толщины пластинки). Пока эта энергия будет оставаться по абсолютной величине меньше разности свободных энергий обеих решеток, рост будет продолжаться. Если когерентность при росте не будет нарушаться, то при некотором размере кристалла упругая энергия может сделаться равной разности свободных энергий обеих решеток. Тогда исчезнет движущая сила превращения, рост прекратится, и установится термоупругое равновесие [35]. Такой кристалл сохраняет способность вновь изменять свои размеры при возникновении движущей силы. Последняя может возникнуть при изменении температуры, так как при этом изменяется разность свободной энергии обеих решеток. При этом понижение температуры приведет к росту кристалла, а повышение — к сокращению его размеров [35].

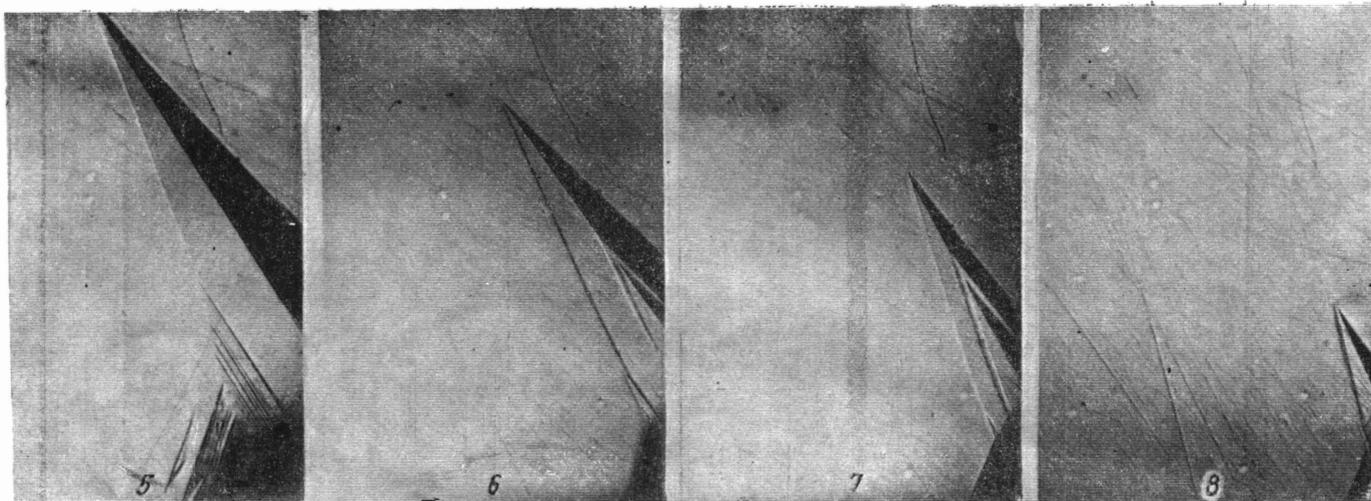
Подобное явление действительно было обнаружено при мартенситном превращении $\beta_1 \rightleftharpoons \gamma'$ в сплавах Cu-Al с добавками Mn или Ni (рис. 15, а и б), а впоследствии и в некоторых других сплавах.

3. ОБ УСЛОВИЯХ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ НОРМАЛЬНОГО И МАРТЕНСИТНОГО МЕХАНИЗМА ПРЕВРАЩЕНИЯ

В стали и других эвтектоидных сплавах возникающие в результате мартенситного превращения фазы являются метастабильными: мартенсит стали; фазы β' и γ' сплавов Cu-Al; фазы β' и β'' сплавов Cu-Sn; фазы β' и α' сплавов Cu-Zn [35]. В чистом железе, легированном железе, а также в кобальте, цирконии, титане и сплавах на их основе в результате мартенситного превращения образуются фазы, стабильные при низкой температуре. Переход высокотемпературной кристаллической модификации твердого раствора в низкотемпературную в этом случае может быть осуществлен двумя способами: образование кристаллов новой фазы может протекать или путем неупорядоченных диффузионных переходов отдельных атомов, подобно росту кристаллов при рекристаллизации, или путем закономерной кооперативной переуковки атомов, т. е. по мартенситному механизму. Первый способ возможен, когда температура равновесия находится в области достаточно высокой скорости самодиффузии; это относится, например, к чистому железу или к легированному железу, если точка T_0 не сильно понижается в результате легирования. В противном случае превращение происходит только по мартенситному механизму. Так как диффузионные перемещения атомов могут быть задержаны быстрым охлаждением, то в чистом железе и легированном железе, в зависимости от скорости охлаждения, можно заставить превращение протекать по первому или второму механизму [16—18]. При быстром охлаждении нормальное превращение подавляется, и превращение протекает ниже мартен-

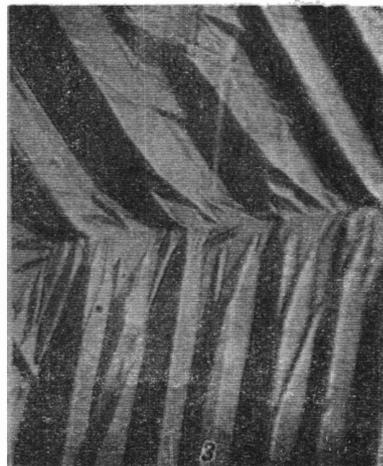
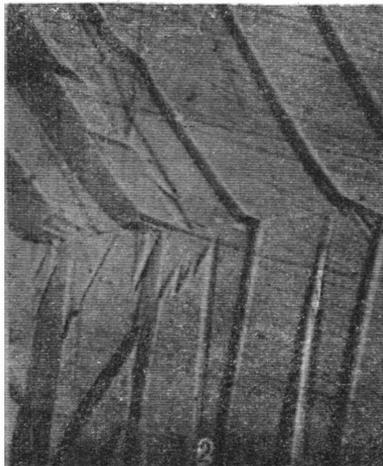
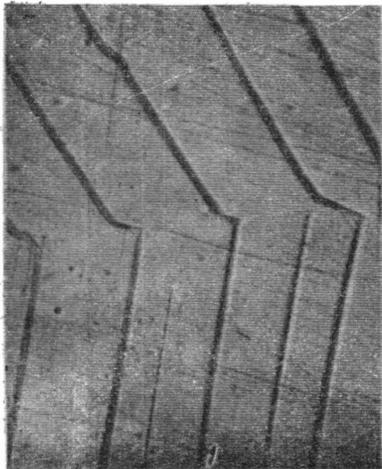


Охлаждение →

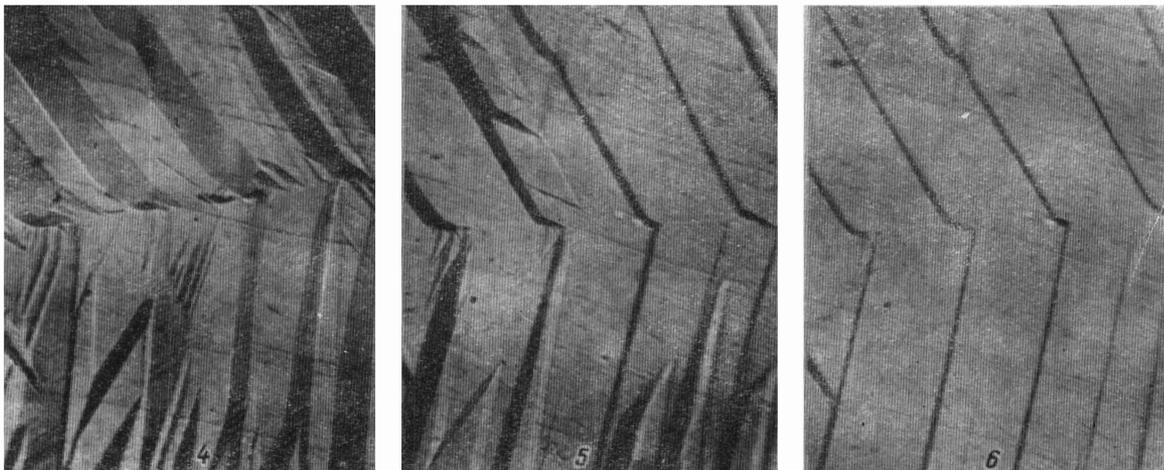


Нагрев →

Рис. 15. Упругие кристаллы мартенсита.
Сплав Cu-Al-N; разные участки шлифа. $\times 70$ [120]



Охлаждение



Нагрев→

Рис 15 Продолжение Упругие кристаллы мартенсита.
Сплав Cu-Al-N, разные участки шлифа $\times 70$ [120]

ситной точки, которая лежит значительно ниже точки T_0 , вследствие большого гистерезиса, обусловленного возникновением большой упругой энергии при мартенситном механизме превращения.

В легированном железе быстрым охлаждением легко подавить нормальное превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ и заставить превращение протекать по мартенситному механизму. Температурная зависимость скорости нормального превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ могла быть измерена для ряда сплавов железа с хромом, никелем и др. элементами [16, 17] (рис. 16). Для сплавов с точкой A_3 около 800° скорость

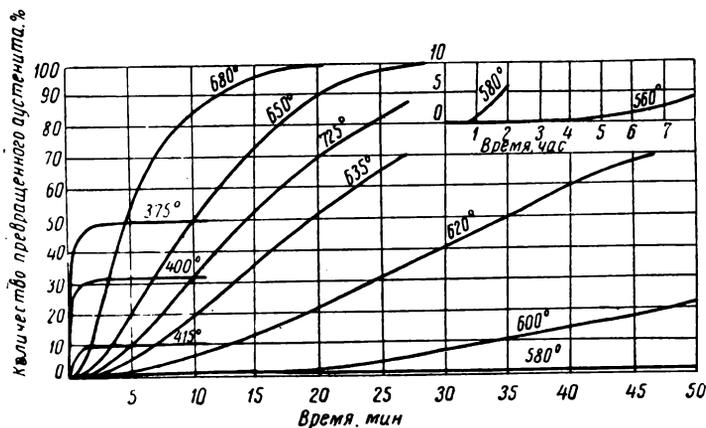


Рис. 16. Кинетика превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ в сплаве Fe + 7% Cr + 2% Ni ($A_3 = 830^\circ$, $M_n = 445^\circ$) [17]

превращения с понижением температуры сначала растет, достигает максимума около 700° , а затем падает и делается очень малой при температуре ниже 550° . Мартенситная точка для этих сплавов лежит при температуре $400\text{--}500^\circ$.

В чистом железе, а также железе, легированном вольфрамом, молибденом, кобальтом, скорость превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ очень велика, и температурная зависимость не могла быть измерена. В этих сплавах трудно подавить нормальное превращение и закалить сплав на мартенсит. Однако в чистом железе удается значительно снизить скорость нормального превращения путем предварительного высокого нагрева γ -железа. В этом случае удается при резком охлаждении осуществить превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ по мартенситному механизму [20].

В титане и цирконии также могут иметь место превращения по обоим механизмам в зависимости от условий охлаждения. В кобальте, благодаря низкому положению температуры равновесия, превращение осуществляется только по мартенситному механизму; однако превращения по обоим механизмам могут иметь место в кобальте, легированном элементами, повышающими температуру равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta$.

4. О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ .

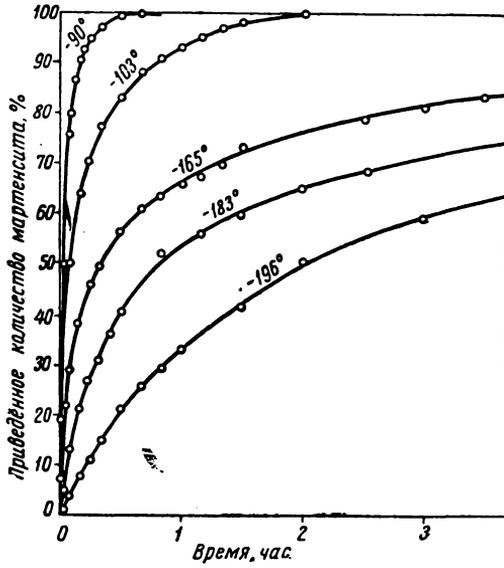
Установление термодинамической причины превращения привело к заключению, что и образование зародышей не является атермическим процессом, т. е. что скорость образования зародышей, как и всех других превращений, должна зависеть от энергии тепловых колебаний атомов [35].

Детальные исследования мартенситного превращения при температурах ниже комнатной [54] действительно привели к обнаружению температурной зависимости скорости превращения $A \rightarrow M$. Оказалось, что в этой области температур исчезают некоторые явления, которые считались характерными для мартенситного превращения. Было установлено, что: 1) превращение здесь может длительное время протекать изотермически; 2) скорость превращения зависит от температуры и уменьшается с ее понижением (рис. 17, а); 3) превращение может быть подавлено полностью путем быстрого охлаждения до температуры жидкого азота; 4) аустенит, переохлажденный быстрым охлаждением до температуры жидкого азота, превращается в мартенсит при нагреве до комнатной температуры со скоростью, зависящей от температуры (рис. 17, б).

Вместе с тем было показано, что и в этой области температур сохраняются следующие характерные черты мартенситного превращения: 1) кристаллы мартенсита в стали растут с огромной скоростью (в плоскости пластины мартенсита) и при низкой температуре; 2) превращение аустенита в мартенсит распространяется на область температур, при остановке охлаждения превращение затухает и прекращается, а дальнейшее превращение протекает лишь при более низкой температуре [54, 55].

Температурная зависимость скорости превращения определяется температурной зависимостью скорости образования зародышей мартенсита, а прекращение изотермического превращения — прекращением образования зародышей, способных расти при данной температуре. Уменьшение скорости превращения с понижением температуры показывает, что тепловые колебания атомов играют в образовании зародышей мартенсита важную роль. Возможность переохлаждения аустенита некоторых сталей до температуры жидкого азота указывает на то, что при малой вибрационной энергии атомов образования зародышей не происходит. Превращение, однако, начинается при нагреве, как только энергия тепловых колебаний становится достаточно большой. Оно протекает тем быстрее, чем выше температура, т. е. чем выше эта энергия, что свидетельствует о термическом характере образования зародышей.

Важным для понимания природы превращения является то, что температурная зависимость скорости образования зародышей имеет такой же характер, как и во всех других фазовых превращениях [56—58]: скорость изотермического превращения ниже



а

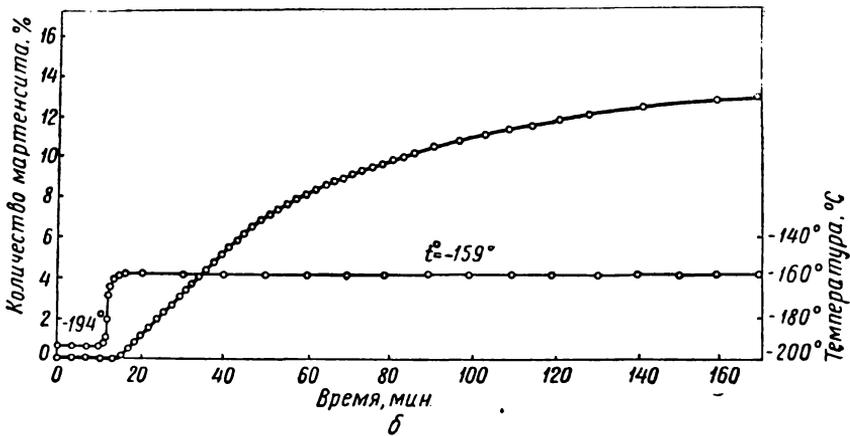


Рис. 17. Изотермическое превращение аустенита в мартенсит в марганцевой стали [54]:

а — превращение при различных температурах (0,7% С; 6,5% Мп); б — превращение при -159° после переохлаждения в жидком азоте (0,6% С; 6% Мп; 2% Сu)

мартенситной точки сначала растет при понижении температуры, достигает максимума, а затем понижается (рис. 18, 19). Однако измерить скорость изотермического превращения во всей области температур не удастся, если мартенситная точка не находится на достаточно низком уровне. Скорость превращения на нисходящей ветви кривой температурной зависимости скорости легко измеряется при температурах ниже минус 50°. При более высоких температурах энергия тепловых колебаний становится уже настолько большой, что при остановке охлаждения в этой области в короткий промежуток времени реализуются все зародыши, которые могут образоваться при данной температуре.

На восходящей ветви кривой медленное образование зародышей происходит немного ниже мартенситной точки, а при охлаждении на несколько десятков градусов ниже точки M_n скорость процесса становится неизмеримо большой. Малая скорость превращения вблизи мартенситной точки обуславливается большим размером критического зародыша (большой работой образования зародышей), т. е. необходимостью возникновения больших термических флуктуаций. При удалении от точки M_n работа образования зародышей быстро уменьшается и скорость превращения растет. Поэтому для обычных сталей изотермическое превращение $A \rightarrow M$ наблюдается только в районе несколько ниже точки M_n и в районе ниже минус 50°. В промежутке имеется область температур, в которой изотермическое превращение протекает с большой скоростью (рис. 19, сталь с $M_n = +155^\circ$) [57].

При температурах ниже минус 50° фактором, определяющим малую скорость образования зародышей и возможность наблюдения изотермического превращения, является малая энергия тепловых колебаний; действие этого фактора усиливается при понижении температуры. В области же температур около точки M фактором, делающим возможным наблюдение изотермического превращения, является большая работа образования зародышей: действие этого фактора уменьшается при увеличении переохлаждения.

С помощью понижения точки M_n (путем соответствующего изменения состава стали) можно переместить область температур существенного действия второго фактора в район температур вблизи комнатной и сделать возможным измерение скорости изотермического превращения в ее максимуме. В этом случае отсутствует область с кажущимся атермическим характером превращения. Кривая зависимости скорости превращения от температуры приобретает нормальный характер (рис. 19, сталь с $M_n = 85^\circ$) [57].

Таким образом, тепловые колебания атомов играют большую роль в кинетике образования зародышей мартенсита, как и при других фазовых превращениях. Большая скорость образования зародышей при таких низких температурах, как комнатная, при которой диффузионные процессы заморожены, определяется тем,

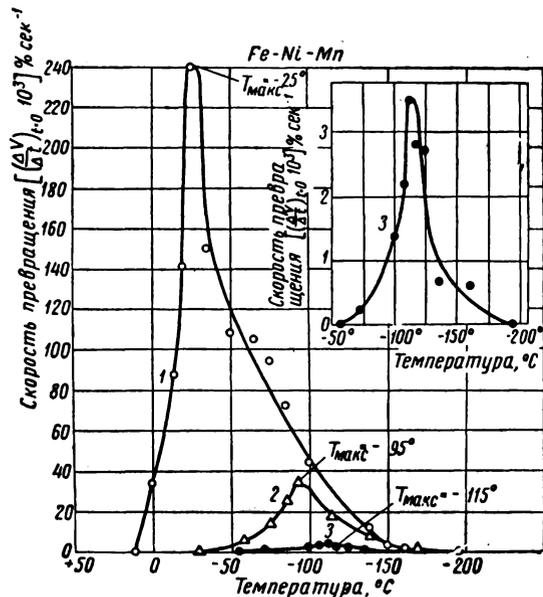


Рис. 18. Температурная зависимость начальной скорости изотермического мартенситного превращения железоникельмарганцевых сплавов с различными мартенситными точками:

1 — H23Г3 (22,7% Ni; 3,1% Mn), $M_H = +12^\circ$; 2 — H23Г4 (22,5% Ni; 3,4% Mn), $M_H = -30^\circ$; 3 — H24Г3 (23,8% Ni, 3,2% Mn), $M_H = -55^\circ$ [57]

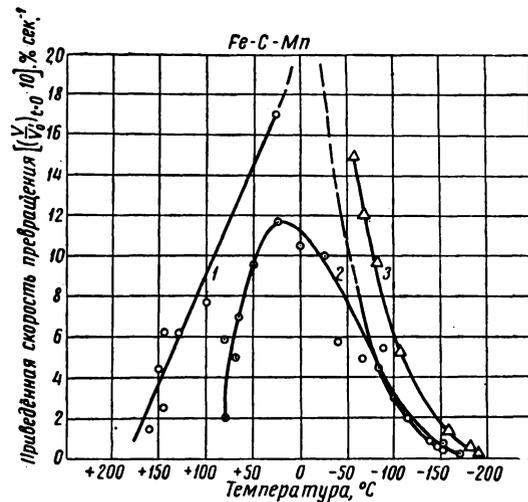


Рис. 19. Температурная зависимость начальной приведенной скорости изотермического мартенситного превращения марганцевых сталей с различными мартенситными точками [57]:

1 — (0,85% C, 2,2% Mn), $M_H = +155^\circ$; 2 — (0,95% C, 3,5% Mn), $M_H = +85^\circ$; 3 — (0,70% C, 6,5% Mn, 2% Cu), $M_H = -50^\circ$ [57]

что необходимые для образования зародыша мартенсита атомные перемещения требуют меньшей энергии активации. Последнее, по-видимому, связано с малыми относительными перемещениями атомов и упорядоченным характером этих перемещений при возникновении мартенситного зародыша.

Малая скорость образования зародышей и наряду с этим огромная скорость роста кристаллов мартенсита при температурах значительно ниже комнатной указывают на то, что при росте кристаллов мартенсита требуется очень малая энергия активации, т. е. преодоление очень малых барьеров. По-видимому, величина барьеров уменьшается в процессе роста кристаллов в связи с возникновением напряжений на границе растущего кристалла [59]. Поэтому на начальных стадиях скорость роста кристаллов может быть и не столь большой, какой она становится уже при видимых в микроскоп размерах кристалла.

Напряжения могут действовать неодинаково в направлениях в плоскости пластины мартенсита и в направлениях ей перпендикулярных. В последнем случае они могут приводить к повышению барьеров и замедлению процесса роста.

5. О ПРИЧИНАХ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПРЕВРАЩЕНИЯ НА ОБЛАСТЬ ТЕМПЕРАТУР

Одной из главных особенностей мартенситного превращения является то, что оно распространяется на область температур и при любой температуре в этой области только часть исходной фазы переходит в новую. Так как кристаллы мартенсита после достижения определенных размеров уже не растут, то прекращение превращения означает и прекращение образования зародышей. Вопрос о причинах прекращения образования зародышей при наличии исходной фазы является одним из главных вопросов теории мартенситных превращений.

Возможны два рода факторов, обуславливающих это явление: 1) в результате образования мартенсита состояние оставшегося аустенита изменяется так, что в нем затрудняется образование новых зародышей или их рост; 2) зародыши возникают не в любой точке объема, а лишь в некоторых его участках, отличающихся по своему состоянию так, что образование зародышей в них облегчено.

Факторами первого рода могут быть, например: возникновение всестороннего давления, понижающего точку M_n ; возникновение нарушений строения, затрудняющих образование зародышей критического размера или их рост. К факторам второго рода относятся: наличие неоднородностей состояния аустенита, — таких как замороженные флуктуации концентрации растворенного элемента; различного рода несовершенства строения, вызывающие локальные напряжения, способствующие уменьшению работы образования зародышей новой фазы; напряжения

сдвига, с областью однородности напряженного состояния размером порядка размеров кристаллов мартенсита и т. п.

Факторы первого типа едва ли могут иметь значение на начальных этапах мартенситной кривой, так как при малом количестве мартенсита едва ли может существенно изменяться состояние всего непревращенного аустенита. Однако они могут играть существенную роль во второй половине мартенситной кривой. Поэтому в первой ее половине главную роль должны играть факторы второго типа. При переходе через точку M_n сначала реализуются участки, в которых работа образования зародышей, в связи с благоприятным отклонением структуры или концентрации оказывается наименьшей. После реализации этих мест процесс остановится. При дальнейшем понижении температуры размер критического зародыша уменьшается, вследствие чего делается возможной реализация других участков, благоприятных для образования зародышей.

Результаты исследований влияния предварительной пластической деформации аустенита при температуре выше точки M_n , не вызывающей непосредственного превращения [60], (рис. 20) а также влияния нейтронного облучения на кинетику последующего превращения аустенита в мартенсит [61] (рис. 21), подтверждают представление о том, что зародыши мартенсита образуются не во всем объеме, а в местах с отклонениями структуры от средней. Оба эти воздействия на аустенит вызывают появление структурных нарушений, облегчающих образование зародышей. Однако эти нарушения неустойчивы и постепенно исчезают в процессе выдержки даже при комнатной температуре (быстрее при повышенных температурах) (рис. 21, 22). Последнее обстоятельство свидетельствует как о больших местных напряжениях, так и о малых размерах этих участков, являющихся местами облегченного образования зародышей. Частичная релаксация таких напряжений может происходить при сравнительно низких температурах, таких как комнатная и даже ниже.

В результате пластической деформации или нейтронного облучения, а также в ходе самого превращения возникают и нарушения строения другого типа, затрудняющие превращение. Эти нарушения исчезают лишь при высоких температурах (рис. 22). Можно предполагать, что к таким нарушениям относятся, например, нарушения на границах областей когерентного рассеяния или другого рода скопления нарушений строения, затрудняющие кооперативные перемещения атомов при образовании зародышей или уже на начальных стадиях роста, пока размеры кристалла еще малы и рост его не вызывает еще достаточно больших напряжений, облегчающих дальнейший рост.

Нарушения строения, подобные тем, которые вызываются пластической деформацией, возникают и в результате образования кристаллов мартенсита в области, окружающей кристалл, что должно приводить к облегчению образования новых зародышей

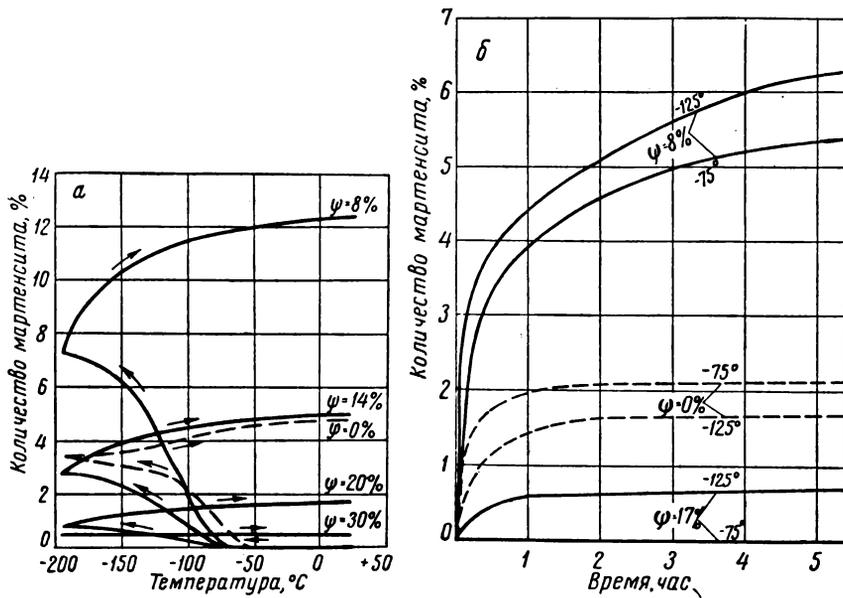
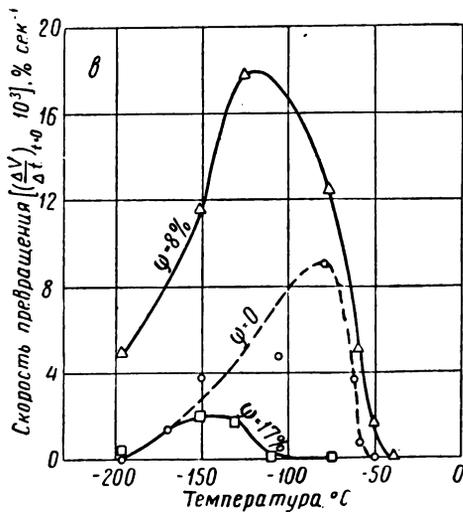


Рис. 20. Активизирующее влияние, оказываемое на мартенситное превращение относительно слабой пластической деформацией ($\psi = 8\%$) и тормозящее влияние относительно высокой пластической деформации ($\psi = 17\%$) в сплаве железо-хром-никель X17H9 (17,2% Cr; 9,1% Ni); температура деформации 100°C :

a — кривые глубокого охлаждения и нагрева; *б* — изотермы; *в* — кривые температурной зависимости начальной скорости изотермического мартенситного превращения [103]



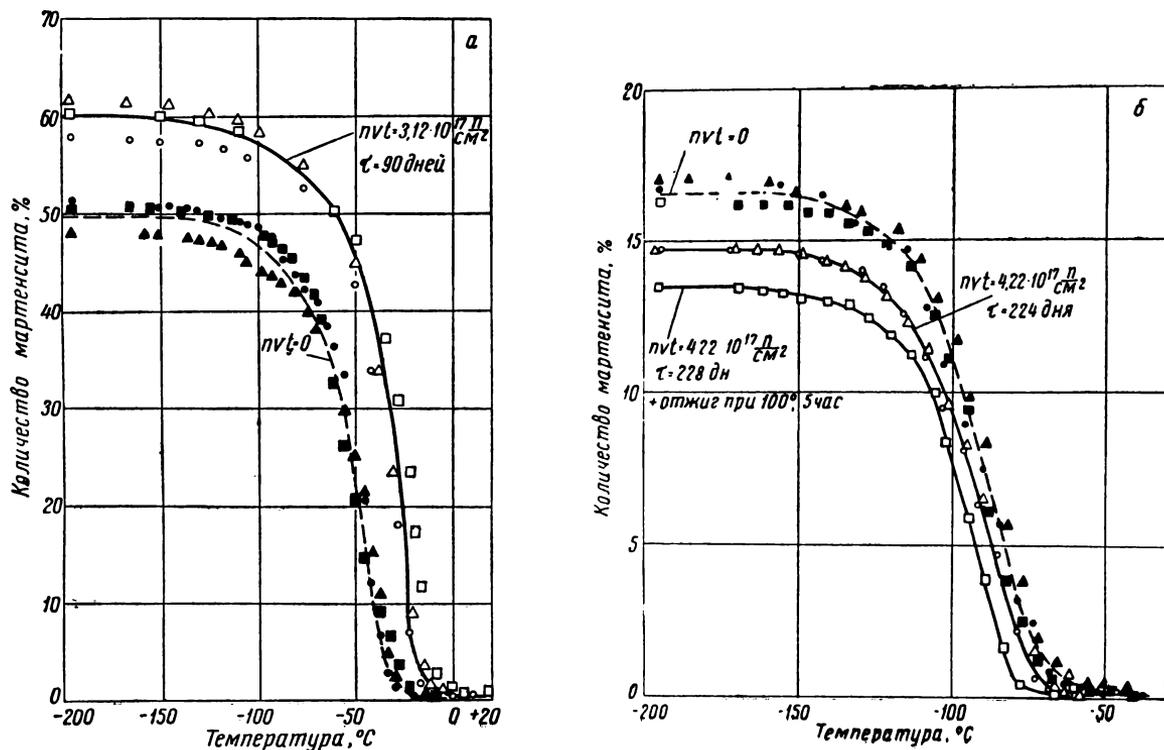


Рис. 21. Влияние нейтронного облучения на мартенситное превращение при охлаждении и нагреве: а — активизирующее влияние облучения на превращение в марганцевой стали 50Г8 (0,48% С, 7,7% Мп, 2,2% Сu); б — тормозящее влияние облучения на превращение в сплаве железо-никель-марганец H22Г3 (22,4% Ni, 3,48% Mn) [61]

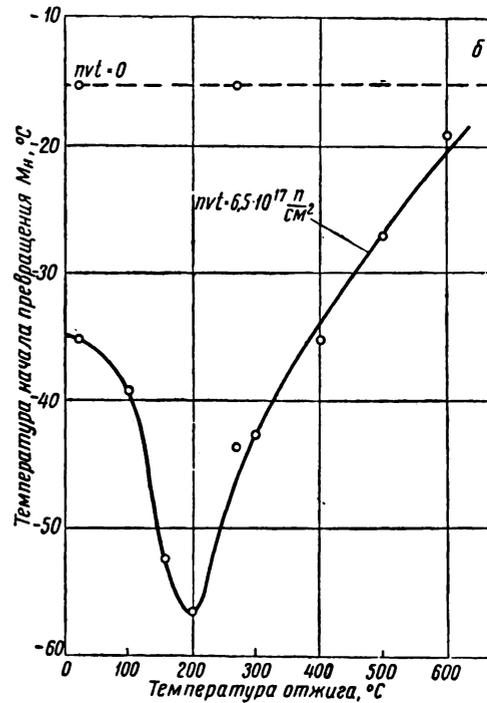
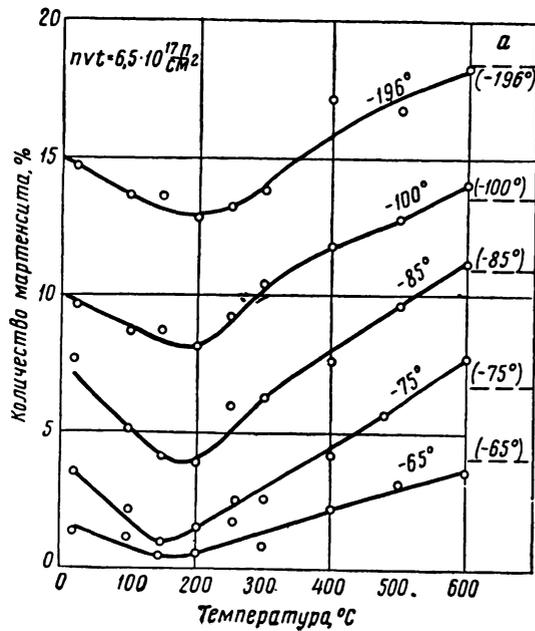


Рис. 22. Изменение эффектов глубокого охлаждения (а) и мартенситной точки (б) облученных образцов в результате отжига при различных температурах. Сплав железо-никель-марганец (22,4% Ni, 3,48% Mn) [61]

(рис. 23). По-видимому, с изменением распределения этих нарушений и уменьшением локальных напряжений (пиков напряжений) при выдержке связано явление стабилизации аустенита при остановке охлаждения.

Большая плотность нарушений кристаллического строения зерна аустенита возникает в результате прямого и обратного мартенситного превращения. Наличие несовершенств структуры зерна аустенита после обратного превращения легко выявляется

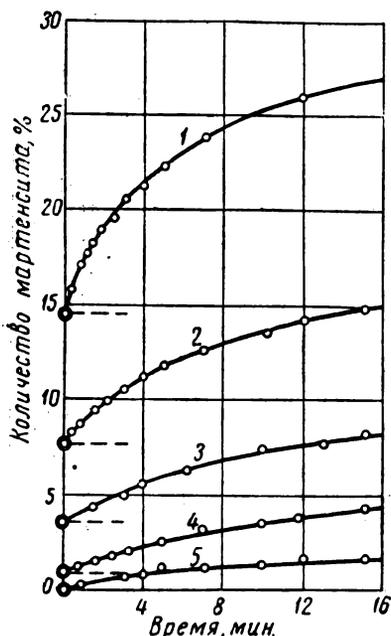


Рис. 23. Увеличение скорости изотермического мартенситного превращения при -60° после предварительного глубокого охлаждения до различных температур T' , приводящего к образованию различных «начальных» количеств мартенсита $M_{нач}$. Сплав железо-никель-марганец (22,4% Ni; 3,4% Mn) [104]:
 1 — $T' = -196^{\circ}$; 2 — $T' = -175^{\circ}$; 3 — $T' = -160^{\circ}$;
 4 — $T' = -110^{\circ}$; 5 — без предварительного переохлаждения

до сильному увеличению травимости участков, испытывших превращение (рис. 24) [62]. Локальные напряжения при этом не могут быть велики вследствие высокой температуры обратного превращения. Такой характер структуры затрудняет образование зародышей и их рост при последующем охлаждении ниже мартенситной точки (рис. 25) [62, 63].

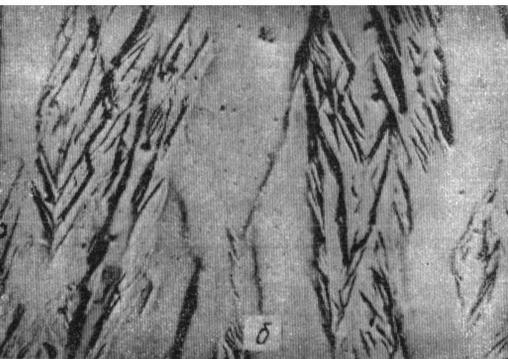
Экспериментальные данные свидетельствуют, что нарушения правильной кристаллической структуры играют большую роль в кинетике мартенситного превращения. Рост мартенситного зародыша, когда его размеры становятся выше критических, наиболее легко протекает в кристалле аустенита с правильным строением.

Однако зарождение кристаллов мартенсита в кристалле аустенита без нарушений строения сильно затруднено. Это, по-видимому, связано с большой работой образования зародыша при кооперативных перемещениях атомов в идеальной решетке, вслед-



Рис. 24. Изменение микроструктуры в результате прямого и обратного мартенситного превращения. Сплав железо-никель-кобальт (31,5% Ni; 5,5% Co):

a — рельеф прямого мартенситного превращения, полученный при охлаждении до -60° ; $M=20\%$; *б* — рельеф обратного мартенситного превращения, полученный при охлаждении до -60° , полировки и нагрева до 580° ; $M=0$; *в* — после обратного мартенситного превращения, удаления рельефа полировкой и травления; темные участки соответствуют «бывшим» кристаллам мартенсита (наклепанному аустениту). $\times 200$ [62]



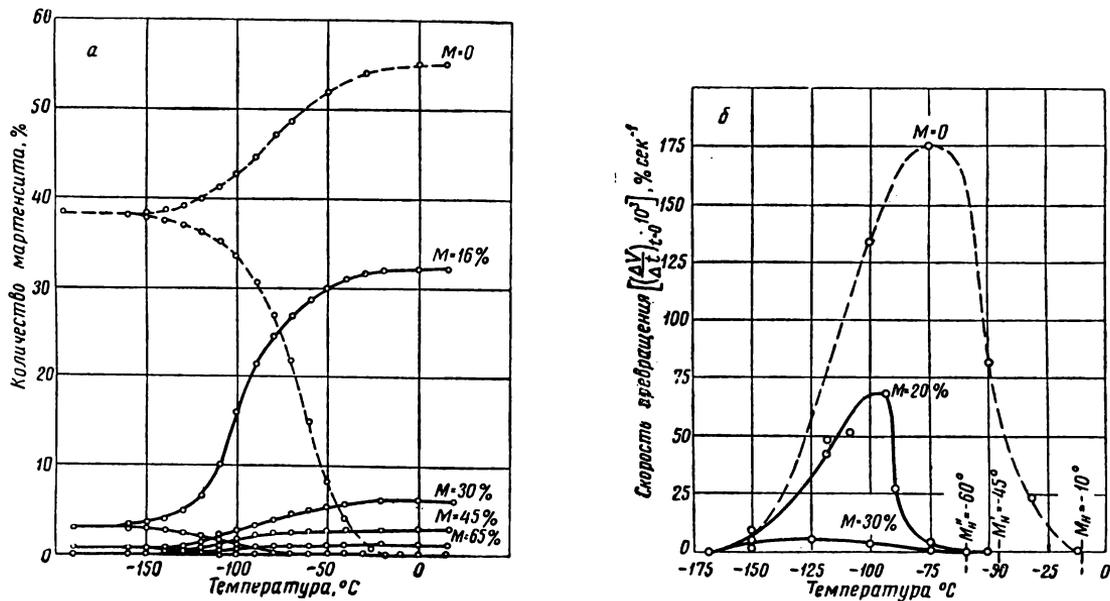


Рис. 25. Стабилизирующее влияние фазового наклепа различной степени (полученного в результате прямого и обратного мартенситного превращения различных количеств фаз γ и α) на последующее мартенситное превращение. Сплав железо-никель-марганец (23,4% Ni; 3,3% Mn):

а — на кривые непрерывного глубокого охлаждения и нагрева; б — на температурную зависимость начальной скорости изотермического мартенситного превращения [105]

ствии противодействия упругих сил. Поэтому необходимо очень большое переохлаждение ниже T_0 , чтобы в результате увеличения ΔF уменьшить эту работу и сделать возможным флуктуационное образование зародыша мартенсита в идеальной решетке аустенита. Однако это переохлаждение может оказаться столь большим, что уже средняя энергия тепловых колебаний в этой области температур окажется малой для достаточно частого образования необходимых флуктуаций. Так как для мартенситного превращения эта область температур ниже комнатной, то в аустените с идеальной решеткой мартенситное превращение при температурах ниже комнатной может совсем не пойти, несмотря на большое переохлаждение.

Подобные условия, в случае перехода из жидкого в твердое состояние, приводят к застекловыванию жидкости. Это имеет место, например, в применении к салолу: хорошо очищенный или подвергнутый дезактивации примесей он не кристаллизуется, так как работа образования его зародышей становится достаточно малой в той области температур; в которой подвижность атомов уже мала [64]. В этом случае для кристаллизации необходимо введение твердых частичек, которое могут облегчить образование зародышей, т. е. понизить работу образования зародыша и, следовательно, привести к уменьшению переохлаждения.

Температурная зависимость скорости зарождения кристаллов мартенсита показывает, что при образовании зародышей в заранее «подготовленных» местах необходимы флуктуации энергии для того, чтобы в этих местах образовался способный к росту зародыш. Это особенно отчетливо проявляется при низкой мартенситной точке, когда быстрым охлаждением до температуры жидкого азота удается полностью задержать превращение (рис. 17, б). Это значит, что в «подготовленных» местах во время охлаждения не успевают образоваться зародыши, а при температуре жидкого азота средняя энергия колебаний очень мала. Повышение же температуры, т. е. повышение энергии тепловых колебаний, увеличивает вероятность образования в этих местах нужной флуктуации, а следовательно, и вероятность образования зародыша. Скорость реализации этих мест увеличивается с повышением температуры до тех пор, пока работа образования зародыша не станет расти быстрее средней тепловой энергии атомных колебаний, вследствие уменьшения переохлаждения. Тогда начинается падение скорости превращения с повышением температуры. Температурная зависимость скорости превращения свидетельствует о том, что в образовании зародышей критического размера в «подготовленных» местах главную роль, так же как и в случае других фазовых превращений, играет энергия колебаний атомов. Структурно подготовленные места, т. е. места, в которых образование зародышей облегчено, играют здесь ту же роль, какую играют нерастворимые примеси в кристаллизации жидкостей.

III. ОТПУСК ЗАКАЛЕННОЙ СТАЛИ

Явления отпуска связаны с процессами распада мартенсита, а также остаточного аустенита, когда его количество в закаленной стали представляет заметную величину. Пересыщенный твердый раствор углерода в α -железе является весьма неустойчивым состоянием стали, и распад его начинается уже при комнатной температуре. Структурные изменения при отпуске закаленной стали, связанные с переходом ее в двухфазную смесь α -железа и цементита, протекают при всех температурах отпуска, от комнатной — до точки A_{c1} . Каждой температуре отпуска соответствует некоторое состояние стали, которое достигается в сравнительно короткое время и которое очень медленно меняется при дальнейшем увеличении времени выдержки. С повышением температуры отпуска эти состояния постепенно изменяются. Однако наряду с постепенным изменением состояния с температурой имеются сравнительно узкие области температур, в которых состояние стали меняется значительно. Эти области отмечаются эффектами на кривых изменения различных свойств при нагреве. Процессы, происходящие в этих областях, получили название первого, второго и третьего превращения при отпуске [65]. Положение этих областей зависит от скорости нагрева. При нагреве со скоростью около 10° в минуту они лежат приблизительно в интервалах $100\text{—}150^\circ$, $250\text{—}300^\circ$ и $325\text{—}400^\circ$; однако процессы этих превращений могут практически закончиться в течение нескольких часов при температурах 110 , 250 и 325° .

При более низких температурах для течения этих процессов требуются уже очень длительные выдержки, быстро увеличивающиеся с понижением температуры. При повышении скорости нагрева эффекты смещаются в сторону высоких температур. Однако первый и второй эффект смещаются до некоторого предела; второе превращение при достаточно быстром нагреве может быть полностью задержано.

Кроме эффектов в этих областях температур, наблюдается еще эффект при температуре около 450° , особенно отчетливо проявляющийся на кривых изменения механических свойств [66]. Изменения свойств закаленной стали при отпуске обуславливаются, с одной стороны, изменениями состояния твердого раство-

ра α , с другой — возникновением карбидной фазы и изменением ее состояния. Эффекты второго превращения при отпуске обуславливаются распадом остаточного аустенита и имеют место только при его наличии в закаленной стали.

1. ИЗМЕНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА

а. Две стадии распада мартенсита

Рентгенографические исследования изменений кристаллической структуры закаленной стали, обуславливающих эффекты изменения свойств в области температуры отпуска $100\text{--}150^\circ$, показали, что последние связаны с уменьшением отношения осей тетрагональной решетки мартенсита и, следовательно, с выделением углерода из твердого раствора [4, 6, 7, 67, 68]. В результате этого процесса возникает состояние стали с неоднородной тетрагональной структурой, с малым отношением осей тетрагональной решетки [67, 5]. Этот процесс является первой стадией распада мартенсита при отпуске. Отпуск в области температур $150\text{--}300^\circ$ приводит к постепенному уменьшению степени неоднородности и величины отношения осей, т. е. к дальнейшему постепенному выделению углерода из твердого раствора. Такое заключение вытекало из исследования изменений размытости линий при отпуске сталей с различным содержанием углерода — от 0,1 до 1,4% [69]. Характер обеих стадий распада мартенсита был более детально выяснен при исследованиях отпуска закаленных монокристаллов [9, 13]. Благодаря закономерной ориентировке решетки мартенсита по отношению к исходному аустениту можно было исключить трудности, связанные с наложением линий дублетов тетрагональной решетки. Оказалось, что первая стадия распада имеет так называемый двухфазный характер. Наряду с твердым раствором исходной концентрации появляется твердый раствор, содержащий около 0,3% С. По мере протекания отпуска количество второго раствора растет за счет исходного [13]. Кинетика двухфазного распада исследовалась при температурах 80, 100 и 120° [70, 71]. Скорость процесса можно характеризовать временем полураспада, т. е. временем, когда количество обоих твердых растворов становится одинаковым.

В табл. 3 приведены результаты определения времени полураспада для различных температур отпуска стали с 1% С. Для указанных выше температур и для комнатной температуры значения этой величины определены непосредственно из эксперимента, а остальные — вычислены по данным о температурной зависимости скорости распада [71].

При изучении отпуска электролитически изолированного порошка мартенсита было обнаружено, что наряду с двухфазным распадом имеет место и однофазный [72]. Первое устанавливалось по изменению соотношения интенсивности линий тетрагональных дублетов, а второе — по изменению их расстояния по-

добно тому, как это наблюдалось ранее для отпуска закаленных порошков стали [7]. Отсюда следует, что характер первой стадии распада может несколько изменяться в зависимости от некоторых условий.

Таблица 3
Время полураспада мартенсита при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$\tau_{0,5}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau_{0,5}$
0	340 лет	100	50 мин.
20	6,4 года	120	8,0 »
40	2,5 месяца	140	2,3 »
60	3 дня	160	45 сек.
80	7 час.		
	50 мин.		

Возникающий в результате первой стадии распада твердый раствор в основной массе имеет тетрагональную решетку с отношением осей 1,012—1,013. Этому отношению соответствует около 0,25—0,3% С по кривой зависимости c/a от концентрации углерода для закаленных сталей [13]. Твердый раствор с этой концентрацией обладает гораздо большей устойчивостью, чем исходный раствор. Дальнейшее уменьшение содержания углерода в растворе при температурах 100—150° идет весьма медленно [73].

Процесс постепенного выделения углерода, представляющий вторую стадию распада мартенсита, распространяется на область температур 150—300°. В течение первых часов выдержки при данной температуре содержание углерода в растворе достигает некоторого значения, которое мало меняется при увеличении выдержки [69, 73]. Остающееся в растворе количество углерода для разных температур отпуска оценивалось по изменению ширины линий [69, 73], по изменению объема [74] и по изменению отношения осей тетрагональной решетки [13]. Точность этих определений невелика. Данные, полученные по ширине линий, представляют собой завышенные значения, а данные, полученные по отношению осей, — заниженные (табл. 4). После часового отпуска при 300° в средне- и высокоуглеродистых сталях, по-видимому, еще остается в твердом растворе около 0,1% С.

В сталях, содержащих 0,4% С и менее, отсутствуют эффекты первого превращения при отпуске (100—150°) на кривых изменения свойств. Отсутствие распада подтверждается и кривыми изменения ширины линии при отпуске (рис. 26). По-видимому, в этих сталях отсутствует двухфазная стадия распада и происходит постепенное выделение углерода, распространяющееся на широкую область температур. Из данных об изменении ширины линии при отпуске можно заключить, что в закаленной углеро-

Таблица 4

Содержание углерода в мартенсите после отпуска при разных температурах, по разным измерениям

Температура отпуска, °С	Время отпуска	Содержание углерода, %		
		по измерению параметров тетрагональной решетки	по измерению удельного объема	по измерению ширины интерференционных линий
Комнатная	10 лет	0,27—1,4	—	—
100	1 час	0,29—1,2	—	—
125	1 »	0,29	—	—
150	1 »	0,27	0,42	0,52
175	1 »	0,21	0,37	0,45
200	1 »	0,14	—	0,39
225	1 »	0,08	0,32	0,32
250	1 »	0,06	0,15	0,28

дистой стали с 0,1% С выделение углерода начинается лишь при отпуске выше 250°, а в сталях с 0,2 и 0,3% С соответственно выше 200° и выше 150°.

б. Влияние легирующих элементов на процесс выделения углерода из твердого раствора

Скорость протекания первой стадии распада мало меняется при введении легирующих элементов (Cr, Mo, W, Si). Время полураспада несколько увеличивается. Однако для получения такого же времени полураспада, как в углеродистой стали, температуру требуется изменить всего на несколько градусов [86].

Что касается второй стадии распада, то наличие легирующих элементов может приводить к ее расширению в сторону высоких температур на десятки и сотни градусов. Для углеродистой стали тетрагональную решетку можно наблюдать при температуре не выше 275—300° [13]. Для сталей же, содержащих некоторые легирующие элементы (как Cr, Mo, W, Ti, V, Si, Co), она сохраняется до 400, 450 и даже 500° [14, 87, 88] (табл. 5, рис. 27); отсюда следует, что наличие этих элементов приводит к повышению устойчивости пересыщенного твердого раствора углерода в α -железе при малом содержании углерода. Наоборот, наличие Mn и Ni несколько понижают устойчивость этого раствора.

Подтверждением такого вывода являются данные по отпуску сталей, содержащих менее 0,2% С, легированных некоторыми элементами (рис. 28). В сталях с 0,1% С, содержащих Ti, V, Mo, распад задерживается до 400—500° [15], а в области 500—550° распад идет с образованием специальных карбидов и повышением твердости (вторичная твердость) (рис. 29).

Высокая устойчивость малоуглеродистых сталей (0,1—

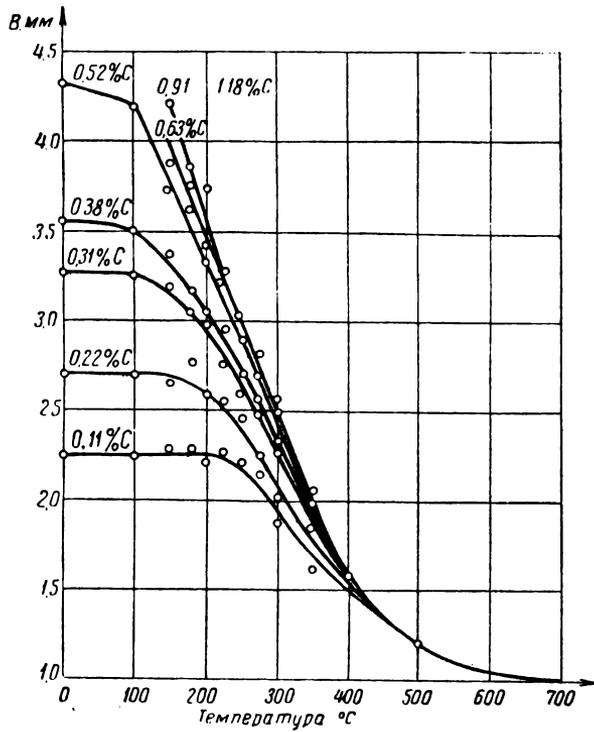


Рис. 26. Изменение ширины линии (112) при отпуске сталей с различным содержанием углерода [69]

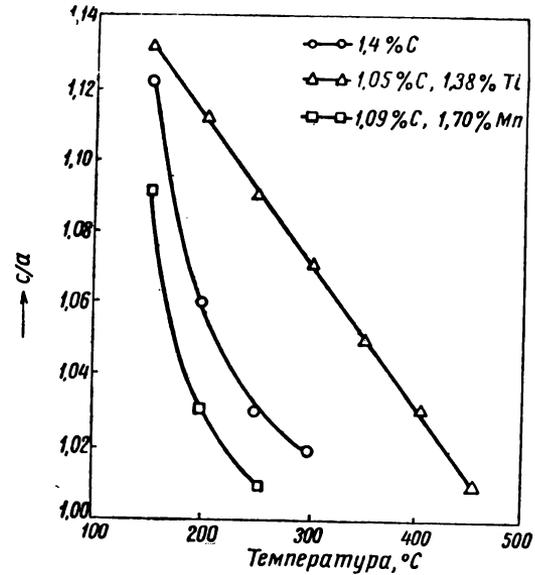


Рис. 27. Влияние титана и марганца на протекание второй стадии распада мартенсита [14].

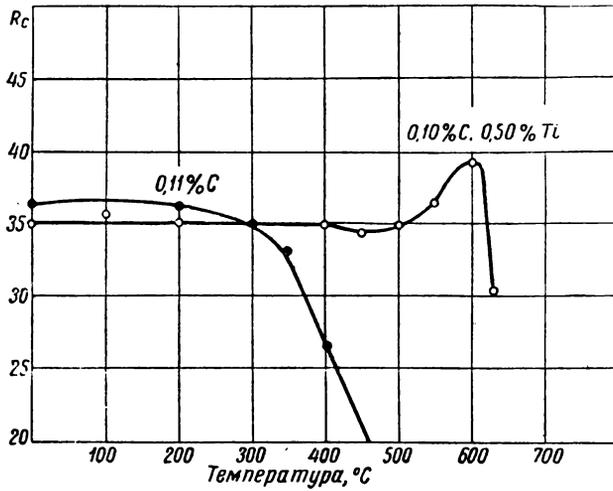


Рис. 28. Влияние титана на распад мартенсита при отпуске закаленной стали с 0,1% С [15]

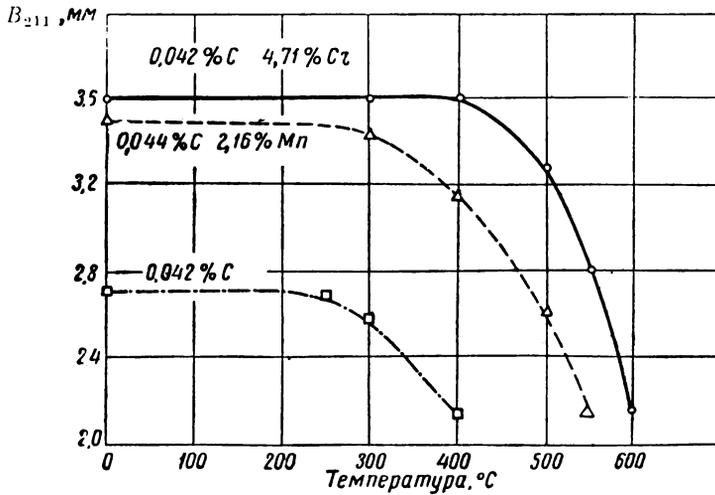


Рис. 29. Отпуск закаленного железа с 0,04% С [15]

Изменение отношения параметров тетрагональной решетки мартенсита $\frac{c}{a}$ в зависимости от температуры отпуска для сталей различного состава

T, °C	1,4% C	1,05% C, 1,38% Ti	0,77% C, 1,9% V	0,74% C, 2,0% Cr	1,09% C, 1,7% Mn	0,55% C, 5,5% Mn	0,44% C, 5,3% Mn, 1,6% Ni	0,32% C, 6,4% Mn, 3,5% Ni	0,97% C, 3,9% Co	1,3% C, 0,5% Zr	1,2% C, 2,0% Mo	1,25% C, 2,13% W	0,65% C, 0,85% W	1,1% C, 2,0% Si	0,73% C, 4,3% Cr, 4,4% W	1,0% C, 8,0% Cr, 3,8% W, 1,2% V
150	1,012	1,013	1,011	1,009	1,009	1,009	1,006	1,005	1,013	1,013	1,013	1,013	1,006	1,012	1,010	—
200	1,006	1,011	1,010	1,009	1,003	1,005	1,004	1,003	1,010	1,007	1,011	1,008	1,005	1,005	1,010	1,012
250	1,003	1,009	1,008	1,008	1,001	1,003	1,002	1,002	1,008	1,005	1,009	1,006	1,003	1,004	1,008	1,010
300	1,002	1,007	1,006	1,006	—	—	—	—	1,006	1,004	1,006	1,005	1,002	1,003	1,006	1,008
350	—	1,005	1,004	1,004	—	—	—	—	1,004	1,002	1,004	1,005	1,002	1,002	1,005	1,006
400	—	1,003	1,003	1,003	—	—	—	—	1,003	—	1,002	1,002	—	1,002	1,004	1,005
450	—	1,001	1,002	—	—	—	—	—	1,002	—	1,002	—	—	—	1,002	1,003
500	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,002	1,002

0,25% С), содержащих некоторые легирующие элементы, была использована для изучения механизма изотермического распада аустенита в бейнитной области [89, 90].

в. Микронапряжения и области когерентного рассеяния

Применение монокристалльных образцов и выбор отражений от граней с нулевым третьим индексом позволили исключить влияние на размытость интерференций двух факторов: слияния дублетов тетрагональной решетки и неоднородности концентрации твердого раствора [21]. Как показало исследование, оба эти фактора практически уже не оказывают влияния на размытость линий поликристаллической стали при температурах выше 250° . Учет различной угловой зависимости ширины линий от микронапряжений и от малости областей когерентного рассеяния сделал возможным приблизительно оценить эти характеристики и их изменения при отпуске закаленной углеродистой стали (рис. 30).

Размеры областей когерентного рассеяния заметно растут лишь при температурах выше 350° , однако они вызывают еще некоторую размытость линий и при отпуске $500\text{--}550^{\circ}$. Микронапряжения несколько снижаются при $150\text{--}200^{\circ}$, однако остаются еще высокими до 300° . В интервале $300\text{--}450^{\circ}$ происходит сильное падение микронапряжений, и после отпуска при 500° они не обнаруживаются примененным методом. При отпуске в области температур $350\text{--}400^{\circ}$ размытость линии приближается к той, которая возникает при холодной пластической деформации отожженной стали [91, 92]. В сталях, легированных элементами, задерживающими выделение углерода из твердого раствора, падение напряжений смещается в сторону более высоких температур отпуска [93].

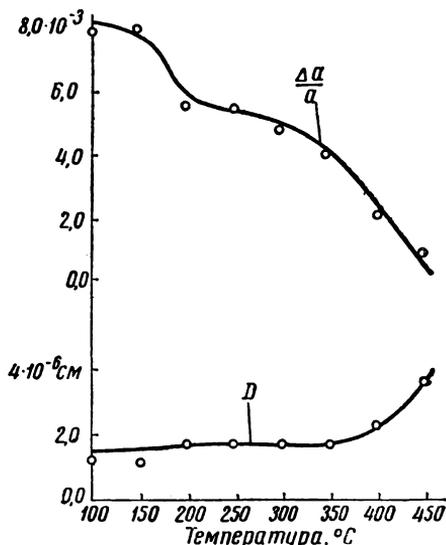


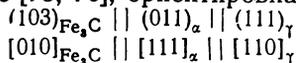
Рис. 30. Изменение микронапряжений и величина когерентных областей при отпуске [21]

Рис. 30. Изменение микронапряжений и величина когерентных областей при отпуске [21]

2. ОБРАЗОВАНИЕ КАРБИДНОЙ ФАЗЫ ПРИ ОТПУСКЕ

Карбидная фаза, образующаяся в результате отпуска выше 300° , представляет собой кристаллики карбида Fe_3C (цементи-

та), что легко устанавливается рентгенографически [67, 9]. Исследования отпуска монокристаллов позволили определить ориентировку решетки цементита по отношению к аустенитной и мартенситной решетке



и дает 12 положений цементита по отношению к осям аустенитного кристалла.

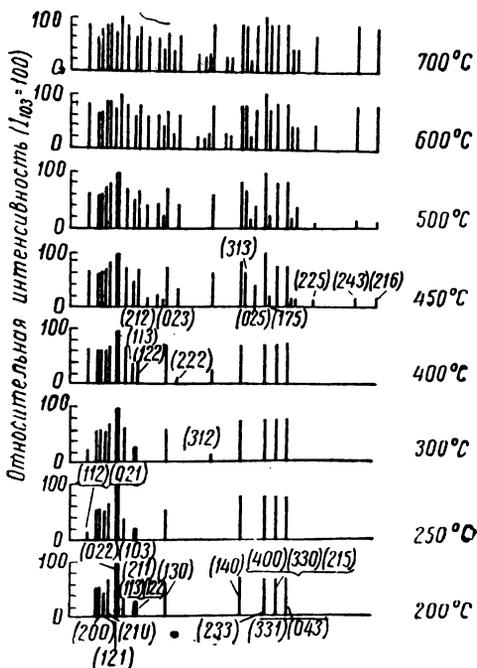


Рис. 31. Характер изменения соотношения интенсивности линий цементита при изменении температуры отпуска [79]

да рентгенограмм изображено на рис. 31. Сильное размытие линий с высоким третьим индексом указывало на малый размер кристалликов цементита в направлении оси *C* и на пластинчатую их форму. С помощью измерения ширины линий были определены размеры кристалликов цементита по трем осям (рис. 32). В области температур отпуска 200—350° размер частиц в направлении оси *C* составляет около 10 периодов решетки, а в перпендикулярных направлениях — около 40. Рост кристалликов наблюдался выше 400°.

Легирующие элементы, смещающие вторую стадию распада, повышают и температуру начала роста цементитных частиц до 500—550° (рис. 33).

При сопоставлении рентгенограмм порошков карбида, выделенных электролитически из закаленной высокоуглеродистой стали, отпущенной при различных температурах от 200 до 700°, можно было установить, что по мере уменьшения температуры отпуска ниже 600° размытость линий цементита увеличивается. При этом в большей мере размываются линии с высоким третьим индексом.

При понижении температуры отпуска эти линии постепенно становятся на рентгенограммах слабее, сливаются с фоном и исчезают [77—79]. Некоторые сильные линии с близкими углами отражения при этом сливаются в одну. Схематически это изменение ви-

Наблюдение интерференционной картины карбидной фазы в сплошных образцах при отпуске ниже 300° представляет значительные трудности, которые до некоторой степени были преодолены применением монокристаллов [80, 81], монохроматического излучения [82], а также электронографических исследований [83—85]. В первом случае была обнаружена интерференционная

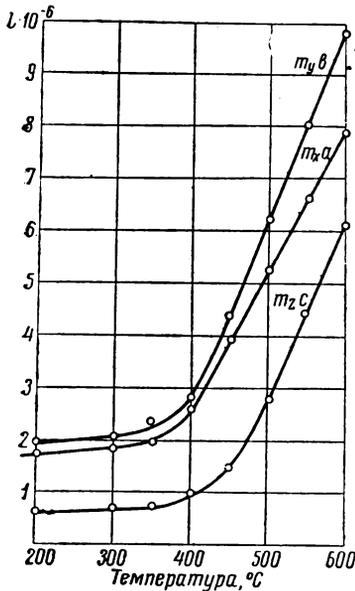


Рис. 32. Изменение размеров частиц цементита при отпуске [79]

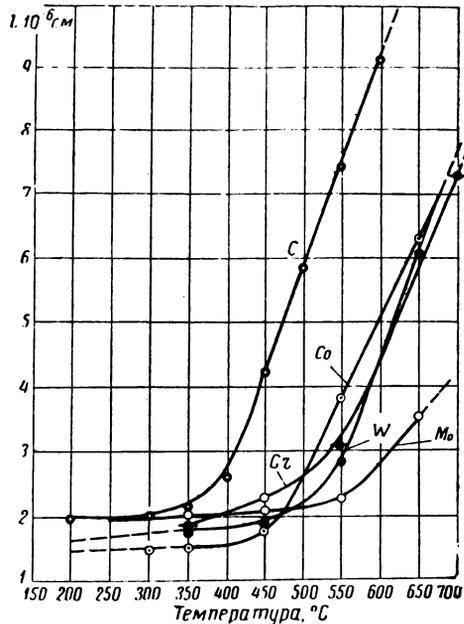


Рис. 33. Влияние легирующих элементов на температуру начала роста частиц цементита

картина, отличная от картины для Fe_3C , что привело к предположению о существовании при низких температурах отпуска карбида, отличного от цементита и обозначенного F_xC [80]. Исследование полюсных фигур показало, что частично эту картину можно считать принадлежащей цементиту. Интерференционная картина Fe_xC исчезает при отпуске в интервале $300\text{—}350^\circ$. Снимки низкого отпуска в монохроматическом излучении и электронограммы показали линии карбидной фазы при тех же углах отражения, какие были обнаружены на снимках монокристаллов. Наблюдаемые линии могли быть приписаны гексагональной решетке, подобной решетке нитрида Fe_3N [82—85].

Эти данные позволяют считать, что при низком отпуске, в результате первой стадии распада мартенсита, выделяется промежуточный ϵ -карбид с гексагональной решеткой.

3. О ПРИРОДЕ ЯВЛЕНИЯ ОТПУСКА

При отпуске закаленной стали основным процессом является распад мартенсита — распад пересыщенного углеродом твердого раствора α . Поэтому при отпуске должны происходить по существу те же процессы, которые имеют место при старении пересыщенных твердых растворов сплавов с повышающейся при увеличении температуры растворимостью. В основном это процесс выделения растворенного элемента с образованием второй фазы в условиях малой диффузионной подвижности атомов.

Однако распад мартенсита, имея много общего с распадом других пересыщенных твердых растворов, имеет и свои особенности, резко его отличающие. Причины этих особенностей заключаются, во-первых, в том, что само получение пересыщенного твердого раствора является здесь не простым фиксированием высокотемпературного состояния, а результатом бездиффузионного превращения. Мартенситный механизм этого превращения приводит к образованию тонкой микро- и субмикроструктуры сплава, к наличию различных неоднородностей и несовершенств строения. Во-вторых, подвижность атомов растворителя и растворенного элемента чрезвычайно сильно различается. Наконец, в-третьих, свойства кристаллов твердого раствора сильно зависят от концентрации растворенного элемента.

Большое пересыщение углеродом α -фазы в средне- и высокоуглеродистых сталях обуславливает сильную его неустойчивость и существование первой стадии распада при 100—150°. Состояние стали, являющееся результатом первой стадии распада мартенсита, получило название отпущенного мартенсита. Сталь в этом состоянии обладает почти столь же высокой твердостью, как и закаленная сталь, притом, однако, более высокой вязкостью. Рентгенографические исследования показывают, что отпущенный мартенсит представляет собой частично распавшийся твердый раствор α . Кристаллы мартенсита содержат еще значительное количество углерода в растворе: дисперсные частицы карбида, образовавшегося в результате распада, равномерно распределены внутри этих кристаллов [67, 69, 13].

Состояние отпущенного мартенсита постепенно изменяется в интервале температур отпуска 150—300°: содержание углерода в растворе падает (табл. 3); появляются частицы цементита, которые обнаруживаются рентгенографически в отпущенной при 200° стали; количество его растет при повышении отпуска до 300°. Концентрация углерода, остающегося в твердом растворе, в средне- и высокоуглеродистых сталях мало зависит от содержания в них углерода. Однако она тем выше, чем выше исходная концентрация. С повышением температуры различие в количестве растворенного в α -фазе углерода для разных сталей уменьшается. Такое заключение наглядно подтверждается кривыми теплоемкости (рис. 34), полученными при нагреве закаленных

сталей [94]. Распад аустенита при температурах выше 250° дает очень большой тепловой эффект, накладывающийся на эффект второй стадии распада мартенсита. Если до получения кривой закаленную сталь предварительно отпустить при 250° , то на кривой исчезают тепловые эффекты первого и второго превращения, т. е. первой стадии распада мартенсита и распада остаточного аустенита. Эти кривые показывают эффект при $250\text{--}325^{\circ}$ и хорошо отделенный от него эффект при $325\text{--}400^{\circ}$.

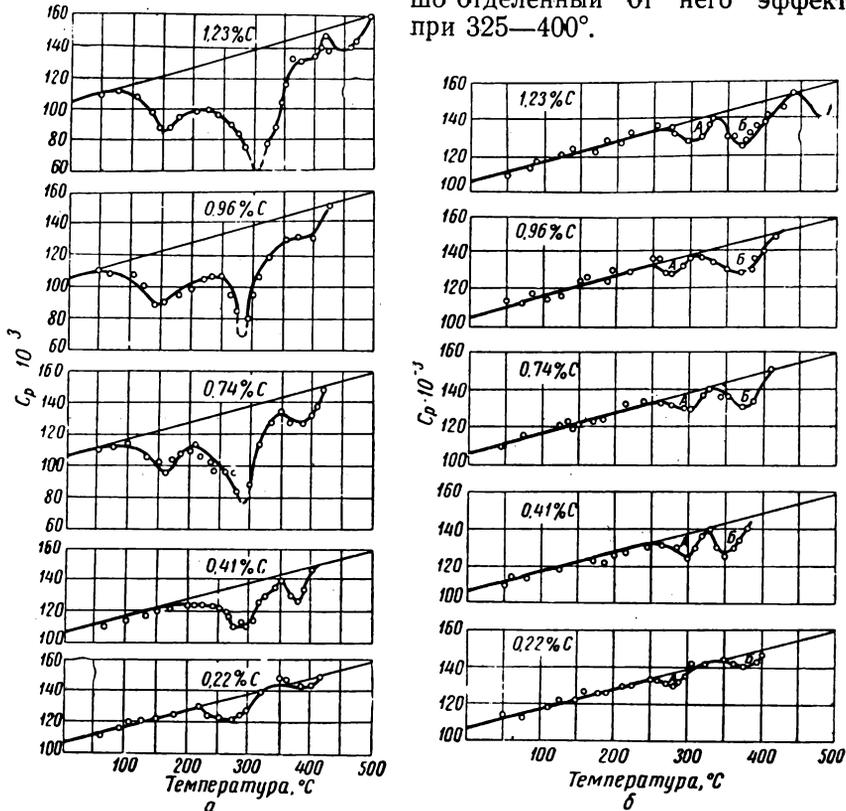


Рис. 34. Кривые теплоемкости закаленных сталей:
а—при нагреве; б—после предварительного отпуска при 260° [94]

Такого же вида кривые получаются при нагреве закаленных сталей, содержащих 0,4% С и менее. Первый эффект обусловливается, очевидно, выделением растворенного углерода. Величина первого эффекта для предварительно отпущенных сталей почти не зависит от содержания в стали углерода и близка к величине эффекта для закаленной стали с 0,22% С (рис. 34, б).

Таким образом, даже после отпуска при 250° в α -твердом растворе содержится еще около 0,2% С. Кристаллы мартенсита

с таким содержанием углерода в твердом растворе сами по себе обладают высоким пределом упругой деформации, который может еще существенно повыситься при наличии в них дисперсных частиц карбида. Поэтому после такого отпуска твердость стали остается высокой.

Как уже было упомянуто, в закаленных малоуглеродистых сталях отсутствует первая стадия распада мартенсита. Однако при выдержке в этой области температур некоторые свойства этих сталей могут существенно меняться. Это может быть связано с различного рода релаксационными процессами. Например, после отпуска закаленной стали с 0,1% С при 200° коэрцитивная сила падает почти вдвое, тогда как твердость, ширина линии, объем и др. начинают изменяться при значительно более высоких температурах. Можно думать, что падение коэрцитивной силы связано с релаксацией микронапряжений в результате диффузии углерода из сжатых в растянутые области [95—97]. Упругая деформация частично переходит в неупругую.

С релаксацией напряжений связано, по-видимому, и значительное увеличение прочности закаленных малоуглеродистых сталей с 0,1—0,2% С, происходящее в результате выдерживания при низких температурах, начиная с комнатной [98].

Механизм распада при отпуске остаточного аустенита такой же, как и механизм изотермического распада аустенита в промежуточной области. Продукты его распада аналогичны продукции отпуска мартенсита при тех же температурах.

Быстрое падение твердости начинается при отпуске при температурах выше 300°.

В интервале отпуска 300—400° в стали происходит изменение состояния, вызывающее значительные эффекты на кривых изменения свойств. Это изменение состояния стали получило название «третьего превращения» при отпуске.

Особенно обращает на себя внимание сильное изменение удельного объема стали при отсутствии сколько-нибудь заметных изменений постоянной решетки α -фазы. На рис. 35 приведены данные [74] об изменении удельного объема в зависимости от содержания углерода при первом и третьем превращениях, а также о полном изменении объема закаленной стали при отпуске до 500°. Эффект третьего превращения представляет собой значительную долю общего эффекта. На рис. 36 приведена зависимость теплового эффекта третьего превращения от содержания в стали углерода [94].

Исчезновение характерных интерференций карбида низкотемпературного отпуска как раз в области температур 350—400° [80, 81] давало основание приписать эффекты третьего превращения переходу низкотемпературного карбида в цементит. Однако последующие исследования [79] показали, что цементит присутствует уже после отпуска при 200° и количество его уже значительно до начала «третьего превращения». По-видимому, в об-

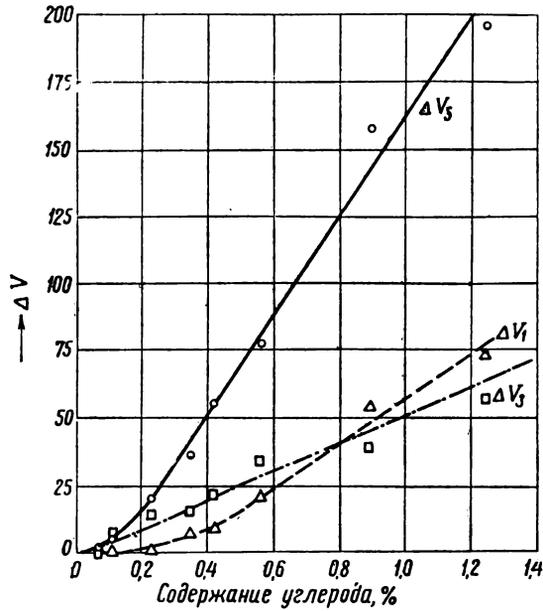


Рис. 35. Изменение удельного объема закаленных сталей при опуске в зависимости от содержания углерода [74];

I + II + III — полный объемный эффект (ΔV_s); I — эффект первого превращения (ΔV_1); III — эффект третьего превращения (ΔV_3)

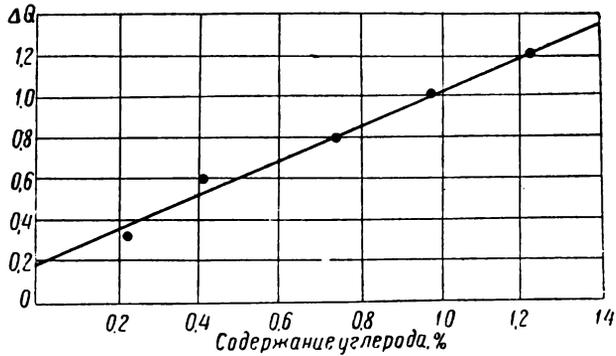


Рис. 36. Зависимость величины теплового эффекта третьего превращения от содержания углерода [94]

ласти температур отпуска 200—300° присутствуют и ϵ -карбид и цементит. Измерение постоянных решетки цементита порошков, экстрагированных из стали, отпущенной ниже 300°, показало, что объем элементарной ячейки на 3,8% меньше нормального для цементита. Возможно, что это связано с меньшей концентрацией углерода в цементите, образующемся при температурах ниже 300°. Постоянные решетки цементита в целом образце могут, кроме того, отличаться вследствие когерентности его с кристаллом α -фазы.

Можно сказать, что пока еще нет достаточных экспериментальных данных об изменениях структуры при отпуске в области 300—400° для того, чтобы сделать надежные заключения о природе третьего превращения. Необходимо, кроме того, выяснить, играют ли какую-либо роль в эффектах третьего превращения микроскопические пустоты, которые могут возникнуть как при закалке, так и в особенности при низком отпуске.

В легированных сталях температурные области различных процессов могут значительно смещаться в сторону более высоких температур; это относится ко второй стадии распада мартенсита и началу роста карбидных частиц к третьему превращению при отпуске. Состояние отпущенного мартенсита в этих сталях и высокая твердость сохраняются до более высоких температур нагрева.

В области температур низкого и среднего отпуска процессы отпуска практически не связаны с перераспределением легирующих элементов вследствие малой подвижности атомов металла при температурах ниже 400—500°. Концентрация легирующих элементов в карбидной фазе такая же, как и в твердом растворе α . Малая скорость диффузии легирующих элементов при низких температурах является причиной того, что одной из промежуточных карбидных фаз является легированный цементит с такой же концентрацией легирующих элементов, как и в мартенсите. Более стабильные специальные карбиды образуются лишь при отпуске выше 500—550° [99].

При содержании в сталях менее 0,2% С отсутствие диффузии легирующих элементов, по-видимому, является причиной того, что распад мартенсита и падение твердости не происходят до 450—500°. Можно думать, что в этих сталях образование гетерогенного состояния α + легированный цементит, для возникновения которого достаточна диффузия только углерода, термодинамически не стимулируется. Для образования термодинамически более устойчивого (по сравнению с исходным мартенситом) состояния α + специальный карбид необходима диффузия легирующих элементов. Процесс этот происходит при температурах выше 500°, вызывая явление вторичной твердости.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Sauveur. Transactions A. I. M. M. E. 1926, 73, 859—908.
2. W. L. Fink, E. D. Campbell. Trans. Amer. Soc. Steel Treat, 1926, 9, 717.
3. Н. Селяков, Г. Курдюмов, Н. Гудцов. Журнал прикладной физики, 1927, № 2, 51.
4. Г. Курдюмов, Э. Каминский. Журнал прикладной физики, 1929, № 2, 47.
5. А. Ивенсен, Г. Курдюмов. Журнал физической химии, 1930, 1, 41.
6. E. Ohman. Journ. Iron Steel Inst., 1931, 123, 445.
7. G. Hägg. Ibid. Journ. Iron a. Steel Inst., 1934 130, 439.
8. Г. В. Курдюмов. Сборник докладов секции металловедения и термической обработки. ВНИТО металлургов. Москва, 1940, 96.
9. G. Kurdjumov, G. Sachs. Zeitsch. f. Phys., 1930, 64, 384.
10. Г. В. Курдюмов, Н. Л. Ослон. ЖТФ, 1939, 9, 1891.
11. Г. Курдюмов, П. Некрашевич, В. Нечволодов. Сталь, 1935, № 4, 84.
12. Э. З. Каминский, М. Д. Перкас. Проблемы металловедения и физики металлов, 1949, 1, 211.
13. Г. В. Курдюмов, Л. И. Лысак, ЖТФ, 1946, 16, 1307.
14. Г. В. Курдюмов, М. Д. Перкас. Проблемы металловедения и физики металлов, 1951, 2, 153.
15. М. Д. Перкас. Проблемы металловедения и физики металлов, 1952, 3, 139.
16. Р. И. Энтин. Проблемы металловедения и физики металлов, 1949, 1, 281.
17. Л. И. Коган, Р. И. Энтин. Проблемы металловедения и физики металлов, 1951, 2, 216.
18. Г. В. Курдюмов. Проблемы металловедения и физики металлов, 1952, 3, 31.
19. П. Л. Грузин, Е. В. Кузнецов, Г. В. Курдюмов. ДАН СССР, 1953, 93, 1021.
20. Г. В. Курдюмов, М. Д. Перкас. ДАН СССР, 1956, 111, 818.
21. Г. В. Курдюмов, Л. И. Лысак. ЖТФ, 1947, 17, 993.
22. М. П. Арбузов. ДАН СССР, 1950, 74, 1085.
23. М. П. Арбузов, Л. И. Лысак, Е. Г. Нестеренко. ДАН СССР, 1953, 90, 375.
24. М. П. Арбузов. Вопросы физики металлов и металловедения, 1955, 6, 3.
25. Г. В. Курдюмов. ЖТФ, 1954, 24, 1254.
26. В. М. Голубков, В. А. Ильина, В. К. Крицкая, Г. В. Курдюмов, М. Д. Перкас. Физика металлов и металловедение, 1957, 5, 465.
27. Л. С. Мороз. ЖТФ, 1952, 22, 498.

28. H. Lipson, A. M. V. Parker. Journ. Iron Steel Inst., 1944, 123.
29. В. А. Ильина, В. К. Крицкая, Г. В. Курдюмов. ДАН СССР, 1952, 85, 197.
30. В. К. Крицкая, Г. В. Курдюмов, Н. М. Нодиа. ЖТФ, 1955, 25, 177.
31. В. К. Крицкая, Н. М. Нодиа, Ю. А. Осипьян. Физика металлов и металловедение, 1958, 6, 177.
32. Г. В. Курдюмов, М. Д. Перкас, Л. Г. Хандрос. Физика металлов и металловедение, 1959, 7, 747.
33. В. М. Кардонский, Г. В. Курдюмов; М. Д. Перкас. Физика металлов и металловедение, 1959, 7, 752.
34. С. С. Штейнберг. Metallurg, 1937, № 10, 58.
35. Г. В. Курдюмов. Проблемы металловедения и физики металлов, 1949, 1, 132. ЖТФ, 1948, 18, 999.
36. A. R. Troiano, A. V. Greninger. Metal Progr., 1946, 50, 303.
37. В. А. Bilby, J. W. Christian. Instit. of Metals Report, 1959, 18, 121.
38. Г. В. Курдюмов. Изв. АН СССР, ФМИ, 1936, № 2, 271.
39. C. Zener. Metals Technology, 1946, 13, 1.
40. L. Kaufman, M. Cohen. Journ. of Met., 1956, 8, 1393.
41. G. Wassermann. Metallwirtsch., 1934, 13, 133.
42. Э. Каминский, Г. Курдюмов, В. Неймарк. ЖТФ, 1934, 4, 1774.
43. В. Гриднев, Г. Курдюмов. ЖТФ, 1937, 7, 2091.
44. В. Гриднев. Metallurg, 1938, № 4, 62.
45. В. Гриднев. ЖТФ, 1941, 11, 1226.
46. Я. М. Головчинер. Проблемы металловедения и физики металлов, 1951, 2, 119.
47. Г. В. Курдюмов, Л. Г. Хандрос. ЖТФ, 1949, 19, 761.
48. E. Scheil. Zeitsch. f. anorganische Chem., 1929, 183, 98.
49. J. V. Hess, C. S. Barret. Journ. of Met., 1952, 6, 645.
50. И. В. Исайчев, Э. З. Каминский, Г. В. Курдюмов. Trans. A. I. M. E., 1938, 128, 361.
51. Г. Курдюмов, В. Мирецкий, Т. Стелецкая. ЖТФ, 1938, 8, 1959.
52. Э. Каминский, Г. Курдюмов. ЖТФ, 1936, 6, 984.
53. Г. Курдюмов. Trans. A. I. M. E., 1939, 133, 222.
54. Г. В. Курдюмов, О. П. Максимова. ДАН СССР, 1948, 61, 83.
55. Я. М. Головчинер, Г. В. Курдюмов. Проблемы металловедения и физики металлов, 1951, 2, 98.
56. Г. В. Курдюмов, О. П. Максимова. ДАН СССР, 1951, 81, 565.
57. Г. В. Курдюмов, О. П. Максимова. Изв. АН СССР, ОТН, 1957, № 6, 4.
58. Г. В. Курдюмов. Современные проблемы металлургии. Академиздат, 1958, 34.
59. Б. Я. Любков, А. Л. Ройтбурд. ДАН СССР, 1958, 120, 1011.
60. Г. В. Курдюмов, О. П. Максимова, А. И. Никонорова. ДАН СССР, 1957, 114, 768.
61. А. И. Захаров, О. П. Максимова. Изв. АН СССР, ОТН, 1958, № 7, 3.
62. О. П. Максимова, А. И. Никонорова. Проблемы металловедения и физики металлов, 1955, 4, 123.
63. Я. М. Головчинер, Ю. Д. Тяпкин. ДАН СССР, 1953, 93, 39.
64. В. И. Данилов. Проблемы металловедения и физики металлов, 1949, 1, 7.
65. H. Hanemann, L. Träger. Stahl u. Eisen, 1926, 1508.
66. К. Ф. Стародубов. ДАН СССР, 1946, 53, 217.
67. Г. В. Курдюмов. Журнал физической химии, 1930, 1, 281.
68. Г. В. Курдюмов. Вестник металлопромышленности, 1932, № 9, 20.

69. Г. В. Курдюмов, Н. Л. Ослон. ЖТФ, 1939, 9, 1891.
70. Г. В. Курдюмов, Л. И. Лысак. ЖТФ, 1949, 19, 525.
71. Л. И. Лысак. Вопросы физики металлов и металловедения, 1952, 3, 46.
72. М. П. Арбузов. Вопросы физики металлов и металловедения, 1955, 6, 3.
73. Э. З. Каминский, Т. И. Стеллецкая. Проблемы металловедения и физики металлов, 1949, 1, 192.
74. Э. Каминский, Д. Кацнельсон. ЖТФ, 1945, 15, 182.
75. М. П. Арбузов, Г. В. Курдюмов. ЖТФ, 1941, 11, 412.
76. И. В. Исайчев. ЖТФ, 1947, 17, 835.
77. М. П. Арбузов. ЖТФ, 1949, 19, 1119.
78. М. П. Арбузов. ДАН СССР, 1950, 73, 83.
79. М. П. Арбузов. Вопросы физики металлов и металловедения, 1952, 3, 3.
80. М. П. Арбузов, Г. В. Курдюмов. ЖТФ, 1940, 10, 1093. Journ of Phys. USSR, 1941, 5, 1093.
81. И. В. Исайчев. ЖТФ, 1947, 17, 839.
82. К. Н. Jack. Journ Iron Steel Inst., 1951, 169, 26.
83. K. D. Heidenreich, L. Sturkey, H. L. Woods. Journ. Appl. Phys., 1946, 17, 127.
84. J. Trotter, D. McLean. Journ. Iron Steel Inst., 1949, 163, 9.
85. Ю. А. Скаков, И. Н. Черникова, А. В. Шаршаткина. ДАН СССР, 1958, 118, 284.
86. Г. Я. Козырский, Г. В. Курдюмов. Вопросы физики металлов и металловедения, 1950, 2, 98.
87. И. В. Исайчев, Э. З. Каминский, Г. В. Курдюмов. Труды Института металлургии АН УССР, 1946, 76.
88. Л. И. Лысак, Г. Я. Козырский. Вопросы физики металлов и металловедения, 1952, 3, 53.
89. Л. И. Коган, Р. И. Энтин. Проблемы металловедения и физики металлов, 1958, 5, 161.
90. Г. В. Курдюмов, М. Д. Перкас. Проблемы металловедения и физики металлов, 1951, 2, 167.
91. Э. З. Каминский, Г. В. Курдюмов, Д. Х. Лейвикова. ЖТФ, 1941, 11, 1089.
92. Г. Курдюмов. Вопросы физики металлов и металловедения, 1950, 2, 3.
93. Л. И. Лысак, Е. Г. Нестеренко. Вопросы физики металлов и металловедения, 1953, 4, 12.
94. П. Л. Грузин, Г. В. Курдюмов, Р. И. Энтин. Металлург, 1940, № 8, стр. 15.
95. М. А. Бильдзюкевич, Я. М. Головчинер, Г. В. Курдюмов. Проблемы металловедения и физики металлов, 1955, 4, 205.
96. Н. С. Фастов. Проблемы металловедения и физики металлов, 1955, 4, 219.
97. Я. М. Головчинер, В. М. Голубков. Проблемы металловедения и физики металлов, 1955, 4, 222.
98. В. И. Саррак, Р. И. Энтин. ДАН СССР, 1959, 127, 306.
99. Р. И. Энтин. Проблемы металловедения и физики металлов, 1955, 4, 239.
100. Г. В. Курдюмов, Р. И. Энтин. Отпускная хрупкость конструкционных сталей. Металлургиздат, 1945.
101. Г. В. Курдюмов, М. Д. Перкас, А. Е. Шамоу. Проблемы металловедения и физики металлов, 1955, 4, 228.
102. Г. В. Курдюмов, Л. Г. Хандрос. ДАН СССР, 1949, 66, 211.
103. Г. В. Курдюмов, О. П. Максимова, А. И. Никонорова, З. Д. Павленко, А. М. Ямпольский. Физика металлов и металловедение, 1958, 6, 95.

104. О. П. Максимова, Э. И. Эстрин. Физика металлов и металлословение, 1960, 3, 426.

105. О. П. Максимова, А. И. Никонорова, И. М. Захер, И. М. Племянникова, А. М. Ямпольский. Изв. АН СССР, ОТН, 1960, № 2, 93.

106. Г. В. Курдюмов, О. П. Максимова, Т. В. Тагунова. ДАН СССР, 1950, 73, 307.

107. N. J. Petch. Journ. Iron Steel Inst., 1943, 147, 221.

108. F. E. Werner, B. L. Averbach, M. Cohen. Trans A. S. M. 1937, 49, 823.
