

PACS numbers: 61.50.Ks, 64.60.My, 64.70.kd, 65.40.De, 81.30.Hd, 81.30.Kf, 81.40.Ef

К вопросу о атермическом и изотермическом мартенситах

С. П. Ошкадёров

*Інститут металлофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, ГСП, Київ-142, Україна*

В рамках релаксационной модели мартенситообразования предложена гипотеза возникновения изотермического мартенсита в углеродистых сталях, согласно которой его появление обусловлено незавершёнными при закалке с охлаждением до криогенных температур процессами релаксации термоупругих напряжений.

В рамках релаксаційного моделю мартенситоутворення запропоновано гіпотезу виникнення ізотермічного мартенситу у вуглецевих сталях, згідно з яким його появі є обумовлено незавершеними при гартуванні з охолодженням до кріогенних температур процесами релаксації термопружніх напружень.

A hypothesis of the isothermal-martensite occurrence in carbon steels is proposed within the scope of the relaxation model of martensite formation. According to a hypothesis, the appearance of martensite is conditioned by the incompleteness of relaxation processes of thermoelastic stresses after the quenching under cooling up to the cryogenic temperatures.

Ключевые слова: изотермический мартенсит, релаксация, термоупругие напряжения.

(Получено 5 мая 2010 г.; после доработки — 6 декабря 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Ответ на вопрос о причинах возникновения атермического и изотермического мартенситов является одним из самых сложных и ответственных в проблеме корректного описания механизма мартенситообразования. Знание его может стать ключевым разделом в понимании особенностей протекания релаксационных процессов в

мартенситах разной природы, подразумевая под этим мартенситы, образованные при закалке твёрдых растворов с примесями внедрения, и мартенситы в сплавах с примесями замещения. Первые работы, где было обращено внимание на образование изотермического мартенсита, были опубликованы О. П. Максимовой, которая и дала это название [1, 2]. Особенностью изотермического мартенсита является его происхождение. В отличие от мартенсита, возникающего непосредственно в процессе закалки и названного атермическим, мартенсит изотермический появляется в закалённом аустените после охлаждения до субкриогенных температур и последующем отогреве его до более высоких температур, но лежащих ниже точки M_n . В результате такого отогрева в аустените, кроме мартенсита, который образовался непосредственно при закалке, появляются дополнительные, названные изотермическим мартенситом, его образования, увеличивая тем самым общее количество мартенсита. В работах, посвящённых описанию этого явления при исследовании сталей, легированных марганцем ($\approx 6\text{--}8\%$) и углеродом ($0,6\text{--}0,8\%$), а также простой высокоуглеродистой (1,6% С) стали, были получены результаты, которые не всегда можно было встроить в единую схему какого-либо механизма. Это относится к объяснению влияния размеров зерна аустенита, степени его легирования, влияния деформации при температурах выше точки M_n , степени деформации, температуры и времени выдержки ниже точки M_n . Часто результаты, полученные при исследовании одной и той же стали, не давали основания для однозначных выводов — изменение степени деформации могло либо ускорять, либо угнетать мартенситообразование и т.д. [3–8]. Основные трудности при объяснении причин образования изотермического мартенсита возникли при намерении сделать это, опираясь на так называемую «термодинамическую» модель. Она была предложена с целью найти обобщающее описание процессов мартенситообразования при закалке пересыщенных твёрдых растворов с элементами внедрения и твёрдых растворов с элементами замещения [9]. Однако описать с единых позиций все релаксационные процессы, которые происходят при нагреве мартенситов обоих классов выше точки M_n , не удалось.

В настоящей работе была поставлена цель объяснить появление изотермического мартенсита, как следствие протекания релаксации остаточных термоупругих напряжений, возникающих при глубокой закалке аустенита сталей с углеродом при его отогреве до температур ниже точки M_n .

2. СУТЬ ПРОБЛЕМЫ

Мартенситные структуры, которые формируются в сплавах на основе элементов замещения и сталей с элементами внедрения, рас-

сматриваются, согласно термодинамической модели преимущественно с единых позиций. Считалось, что образование мартенситов в сплавах обеих упомянутых групп и их поведение при нагреве должно иметь общие, мало отличимые признаки при неприкосненности во взгляде на них. Это толкование следует и нужно пересмотреть на том основании, что искательству идентичности строения обоих типов мартенситов и длительному заблуждению найти эту идентичность должен быть положен конец как тупиковому направлению.

Можно уверенно утверждать, что любой мартенсит является метастабильной структурой, являющейся продуктом релаксации упругих напряжений при переходе исходной термодинамически стабильной высокотемпературной фазы после её быстрого переохлаждения ниже точки термодинамического равновесия до температуры начала мартенситообразования M_n [10, 11]. Эта посылка влечёт за собой необходимость найти разумное объяснение особенностей тех явлений, которые присущи только мартенситу в сплавах с элементами внедрения и мартенситу в сплавах с элементами замещения.

Сходство мартенситообразования в бронзах и безуглеродистых железоникелевых и железомарганцевых сплавах, которые в подавляющем большинстве исследований использовались вследствие экспериментальных удобств при металлографическом, магнитном и рентгеновском исследовании образования мартенситных структур, очень велико. Здесь важно и то обстоятельство, что в таких сплавах удобно наблюдать как за образованием мартенсита при охлаждении, так и за его поведением при нагреве выше температуры M_n . В то же время поведение мартенсита в сплавах с углеродом представляет собой достаточно сложную и динамическую картину, обусловленную высокой подвижностью углерода при температурах ниже M_n . Низкая устойчивость мартенсита при температурах выше M_n приводит к тому, что углеродистый мартенсит никогда не испытывает обратного превращения в аустенит, а распадается на ферритокарбидную смесь с кинетикой, определяемой температурой перегрева над M_n и подвижностью активируемого температурой углерода. Присутствие в сталях других, кроме углерода, легирующих элементов влияет на его поведение при нагреве, внося определённые корректизы в общую картину. При обсуждении механизма мартенситообразования очень важно определить некоторые понятия, в частности, понятие скорости образования мартенсита, которое повсеместно встречается и, по нашему мнению, не было корректно определено в работах О. П. Максимовой [1–8].

В них для измерения общего количества мартенсита был применён магнитометр Акулова, позволяющий фиксировать общее количество ферромагнитной фазы в насыщающих магнитных полях в статике. Высокая инерционность магнитометра исключала воз-

можность его использования даже для оценочных характеристик кинетики мартенситообразования, понимая под этим скорость возникновения отдельных мартенситных линз, наблюдаемых на шлифе в виде игл. При помощи магнитометра нельзя регистрировать непрерывно изменение при охлаждении образца объёма ферромагнитной мартенситной составляющей за счёт увеличения числа мартенситных «игл» по мере снижения температуры охлаждения ниже точки M_n или её увеличения при отогреве переохлаждённого аустенита с возникновением дополнительных количеств атермического мартенсита. Если полностью проигнорировать это обстоятельство и рассматривать только изменение суммарного количества, полученной при охлаждении аустенита, ферромагнитной мартенситной составляющей, то взяв за основу принцип похожести при умолчании всех остальных сторон явления, можно попытаться свести механизм мартенситообразования к термически активируемым фазовым превращениям. Такие превращения идут с образованием зародышей новой фазы и их ростом по мере развития превращения, подобно тому, как все превращения первого рода, например, кристаллизация жидкого металла. Именно такой механизм предложила О. П. Максимова, подтверждая свою модель мартенситообразования похожестью с теорией спонтанной кристаллизации В. И. Данилова [12]. Для этого О. П. Максимова скоростью мартенситообразования стала называть не мгновенную скорость возникновения собственно мартенситной иглы, но приращение общего количества мартенситных игл по мере переохлаждения аустенита ниже точки M_n . Тем самым была подменена ёмкость понятия скорости образования иглы мартенсита на скорость увеличения общего количества игл. Сделав это, она как бы подтвердила «термодинамическую» модель мартенситообразования, и дала право ввести в оборот, взятую из теории кристаллизации такую характеристику, как работа образования зародышей мартенсита [3]. После написания этой работы и других с той же идеологией, были проведены экспериментальные работы по изучению всех характерных сторон мартенситных превращений, которые не только не согласуются с моделью, утверждаемой О. П. Максимовой, но и противоречат выводам, сделанным на её основе. Суть их в кратком изложении, чтобы не утонуть в деталях, сводится к следующему.

Все рассуждения О. П. Максимовой о температурной зависимости скорости мартенситного превращения, которая якобы может уменьшаться с понижением температуры, и другие, связанные с этим явлением факты (возможность изотермического протекания, стабилизация аустенита и пр.), являются следствием того, что под скоростью превращения она подразумевала скорость увеличения по мере охлаждения аустенита общего количества «игл» мартенсита с возникновением всех новых их порций, а не скорость появления от-

дельных игл. В действительности мартенсит не образуется путём зарождения и непрерывного роста первичных зародышей в аустените, как это должно быть при фазовых превращениях первого рода. То, что мартенситообразование при охлаждении идёт путём дискретного появления все новых и новых игл, описано во многих работах в 20-е годы прошлого столетия и обобщено в работах С. С. Штейнберга. Среди них можно выделить две с обстоятельным изложением особенностей мартенситообразования в углеродистых сталях феррито-перлитного и перлитного классов, включая и заэвтектоидные [10, 13].

В одной из первых работ, относящихся к 1931 г., была сделана попытка проследить за скоростью мартенситообразования с помощью киносъёмки (Ганеман и Вистер). В ней авторы пришли к выводу о том, что скорость возникновения каждой отдельной иголочки мартенсита превышает $1/20$ секунды. Это время, по-видимому, было получено в результате того, что съёмка проводилась с регистрацией 24 кадров в секунду. Отсутствие иголочки мартенсита в предыдущем кадре и появление её в последующем и дало основание для сделанного вывода. Теперь известно, что скорость возникновения иглы мартенсита близка к скорости звука в металле, т.е. время появления мартенсита в стали с размером зерна 5–10 мкм близко к 10^{-7} – 10^{-8} с, подтверждая тем самым релаксационный механизм образования мартенсита.

1. Увеличение количества вновь образующихся «игл» мартенсита по мере снижения температуры наблюдалось повсеместно в работах всех исследователей, причём размеры игл с увеличением переохлаждения ниже точки M_n непрерывно уменьшались вопреки ошибочному утверждению «о их росте в плоскости пластины мартенсита при низкой температуре» [14].

2. Попытка объяснить кинетику и скорость образования мартенсита только на основании наблюдения за изменением общего количества ферромагнитной составляющей в аустените с помощью инерционного магнитометра при постепенном его охлаждении с остановками для снятия показаний прибора ничего общего не имеет со скоростью образования каждой мартенситной иглы. Тем более нельзя делать на этом основании однозначные выводы о тождественности мартенситообразования с фазовыми переходами первого рода, считая, что один твёрдый раствор превращается в другой стабильный твёрдый раствор, если при этом не учитывать другие стороны, которые присущи мартенситообразованию. Для фазовых превращений первого рода при твердофазных реакциях характерен механизм зарождения и роста зародышей, когда удельная протяжённость межфазных границ, отнесённая к объёму новой фазы, уменьшается с увеличением глубины фазового превращения [15]. При мартенситообразовании с приростом его количества, при сни-

жении температуры ниже точки M_n , наблюдается противоположная картина — удельная протяжённость когерентных границ между матричным металлом и мартенситом быстро и непрерывно растёт. Чем ниже температура образования одного и того же количества мартенсита, тем выше будет удельная протяжённость когерентных границ. Это обусловлено влиянием размерного фактора на величину игл мартенсита, когда одинаковое его количество при закалке мелкозернистого аустенита по сравнению с крупнозернистым получается в результате возрастания количества мартенситных двойников. Эта особенность мартенситообразования также выводит его из ряда превращений первого рода.

3. Увеличение общего количества мартенситной составляющей, размеры игл которой понижаются по мере снижения температуры ниже точки M_n , никогда не приводят к полной трансформации высокотемпературной фазы в мартенсит. Глубина этого перехода и температура зависят от уровня легирования аустенита и размера его зерна, но никогда от скорости охлаждения, если пределы её изменения лежат выше критической при закалке. Промежуточные выдержки при температурах ниже точки M_n , позволяющие снизить уровень термоупругих напряжений в остающемся непревращённым аустените, всегда приводят к его стабилизации, требующей для продолжения мартенситообразования дополнительного снижения температуры охлаждения. Это ещё одна характеристика мартенситообразования, которая не даёт достаточных оснований относить его к термоактивируемым фазовым переходам, но удовлетворительно объясняется в релаксационной модели. Иными словами, чтобы выстоять на выбранной позиции во взглядах на мартенситообразование, как на продукт релаксационных процессов, нужно рассматривать все стороны явления, используя наиболее верный и единственный путь, а именно защищать её с использованием проверенных экспериментальных фактов.

3. О ПРИЧИНАХ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО МАРТЕНСИТА

Анализ явлений, сопровождающих мартенситообразование в сплавах внедрения, не позволяет встроить появление изотермического мартенсита в концепцию термодинамической модели его образования. Помимо изложенных выше соображений, можно упомянуть также гипотезу Г. В. Курдюмова об исчерпаемости потенциальных центров зарождения мартенсита по мере переохлаждения высокотемпературной фазы ниже температуры начала мартенситообразования [9]. Трудно объяснить, как при помощи модели о потенциально возможных центрах зарождения мартенсита можно объяснить его появление в случае отогрева аустенита от криогенных тем-

ператур до температуры ниже M_n .

Глубокое охлаждение, согласно «термодинамической» модели, должно практически полностью привести к срабатыванию всего спектра потенциальных для зарождения центров мартенситообразования. На вопрос, почему при охлаждении до низких, близких к криогенным, температур не сработали зародыши, которым свойственно расти при заметно меньших переохлаждениях ниже M_n , ответ дать трудно. Также трудно объяснить причины не срабатывания при непрерывном охлаждении всех потенциальных зародышей и почему они «оживают», приводя к возникновению дополнительного изотермического мартенсита, при отогреве.

Ответ найти просто, если изменить точку зрения на причину появления мартенсита и считать его продуктом релаксационных процессов, вызванных термоупругими напряжениями в аустените при его закалке.

Здесь немаловажным фактором является присутствие углерода в стали, который влияет на протекание этих процессов, поскольку изотермическое мартенситообразование присуще только сталим с углеродом. Именно с ним связывают наличие определённого инкубационного периода при переходе стали свежезакалённой из относительно вязкого состояния в хрупкое с появлением даже закалочных трещин при предельной релаксации напряжений. В случае малых величин напряжений релаксационные процессы могут быть ограничены только явлением коробления, которое может иметь место и при низком отпуске, как результат перераспределения упругих напряжений, которые, релаксируя, могут изменить геометрию изделия в процессе отпуска.

Известно, что свежезакалённая высокоуглеродистая сталь может быть проформирована с небольшой осадкой без разрушения, тогда как эта же сталь, спустя несколько минут после закалки при тех же условиях нагружения, склонна к трещинообразованию. В работах О. П. Максимовой [1–5] неоднократно было отмечено, что изотермический мартенсит наиболее интенсивно возникает при отогреве от криогенных температур до температуры выше минус 100°C. Известно, что диффузионная подвижность углерода, которая крайне низка при криогенных температурах, становится заметной при температурах выше минус 60–80°C. Эти наблюдения позволяют сделать вывод, что изотермический мартенсит обусловлен присутствием углерода в переохлаждённом аустените и повышением его подвижности при отогреве мартенсита выше указанных значений.

Таким образом, можно предположить следующую модель изотермического мартенситообразования.

Закалка аустенита до криогенных температур проходит за время, меньшее чем инкубационный период для протекания диффузионно-

го перераспределения углерода, способного обеспечить минимальные термоупругие напряжения и предельную их релаксацию с образованием мартенситных двойников. Естественно, что в процессе быстрого охлаждения при закалке с кратковременным прохождением интервала температур от M_n до криогенных будут формироваться мартенситные иглы в меньшем количестве, не отвечающем требованию возможной степени релаксации. Поскольку при очень низких температурах подвижность углерода становится невысокой, релаксация термоупругих напряжений полностью не завершается, и возникшие непосредственно при закалке объёмы мартенсита оказываются заметно меньше тех, которые должны были бы возникнуть непосредственно при температурах появления изотермического мартенсита.

Таким образом, изотермический мартенсит своим появлением как бы компенсирует при отогреве часть «замороженного» закалкой при низкой подвижности углерода того уровня релаксации, который потенциально можно достичь за счёт мартенситообразования при температуре появления изотермического мартенсита. В пользу данного предположения свидетельствует то, что в закаливаемых твёрдых растворах замещения одновременного появления изотермического и атермического мартенситов не было обнаружено. Однозначный ответ, соответствует ли такое видение причины появления этих двух мартенситов реальности, можно получить в опытах с использованием измерения значений удельного электросопротивления. Целесообразность этого должна основываться на сопоставлении трудозатрат и ожидаемых для науки результатов ответа на поставленный в работе вопрос.

4. ВЫВОДЫ

В соответствии с релаксационной моделью мартенситообразования предложена непротиворечивая гипотеза возникновения изотермического мартенсита, возникающего как следствие дополнительной релаксации в пересыщенных твёрдых растворах внедрения термоупругих напряжений закалки в результате их незавершённости за счёт снижения при криогенных температурах диффузионной подвижности углерода.

В заключение автор считает необходимым выразить свою благодарность В. Г. Барьяхтару и отметить, что появление данной статьи стимулировано интересом к обсуждаемому предмету с его стороны; он снял с автора сомнение о необходимости её написания, оказывая не только моральную поддержку, но и помогая полезными советами при обсуждении всех ключевых вопросов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Курдюмов, О. П. Максимова, *Докл. АН СССР*, **61**, № 1: 83 (1948).
2. Г. В. Курдюмов, О. П. Максимова, *Сталь*, № 2: 148 (1950).
3. Г. В. Курдюмов, О. П. Максимова, *Докл. АН СССР*, **73**, № 1: 95 (1950).
4. Г. В. Курдюмов, О. П. Максимова, Т. В. Тагунова, *Докл. АН СССР*, **73**, № 2: 307 (1950).
5. Г. В. Курдюмов, О. П. Максимова, *Докл. АН СССР*, **81**, № 4: 565 (1951).
6. Г. В. Курдюмов, О. П. Максимова, Т. В. Тагунова, *Проблемы металловедения и физики металлов*, вып. 2: 135 (1951).
7. Г. В. Курдюмов, О. П. Максимова, А. И. Никонорова, *Докл. АН СССР*, **114**, № 4: 768 (1957).
8. Г. В. Курдюмов, О. П. Максимова, А. М. Янопольский, *Физ. мет. металловед.*, **6**, вып. 1: 41 (1958).
9. Г. В. Курдюмов, *Журн. техн. физики*, **18**, вып. 8: 999 (1948).
10. С. С. Штейнберг, *Металлург*, № 9/10: 58 (1937).
11. А. П. Гуляев, *Металловедение* (Москва: Металлургия: 1986).
12. В. И. Данилов, *Строение и кристаллизация жидкости* (Киев: Изд. АН УССР: 1956).
13. С. С. Штейнберг, *Журн. техн. физики*, **5**, вып. 2: 362 (1935).
14. Г. В. Курдюмов, *Явления закалки и отпуска стали* (Москва: Металлургия: 1960).
15. Дж. Кристиан, *Теория превращения в металлах и сплавах* (Москва: Мир: 1978) (пер. с англ.).