

УДК 669.14:620.18

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

А. Р. КУТСАР

О ПРИРОДЕ ТРЕТЬЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ОТПУСКЕ СТАЛИ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 18 VII 1975)

Известно, что образующаяся в результате закалки углеродистых сталей смесь метастабильных фаз тетрагонального мартенсита и остаточного аустенита при последующем отпуске переходит к более равновесной смеси фаз феррита и цементита через три основные стадии или, как их принято называть, первое, второе и третье превращения при отпуске. Температурные интервалы этих превращений зависят от скорости нагрева и состава $\sim 100-150$, $250-300$, $325-400^\circ\text{C}$ соответственно при скорости нагрева ~ 10 градусов в 1 мин. ⁽¹⁾.

Известно, что II превращение при отпуске представляет собой распад остаточного аустенита, а I и III превращения связаны с распадом собственно мартенсита. Считается, что во время I превращения происходит значительное выделение углерода из твердого раствора в виде промежуточного карбида. Что же касается природы III превращения, а также структуры промежуточного карбида, то эти вопросы являются предметом почти полувекковой дискуссии ⁽²⁻⁵⁾.

Поскольку в последние годы получен ряд новых результатов о состоянии углерода в мартенсите и структуре карбидных фаз, представляет интерес провести анализ существующих в настоящее время данных* по отпуску стали, чтобы проверить справедливость высказанных ранее предположений о механизме III превращения и попытаться найти подход к решению этого вопроса.

На рис. 1 показаны изменения структуры и свойств закаленной стали при отпуске. Из рассмотрения рис. 1 следует, что основное уменьшение тетрагональности имеет место в интервале I превращения, тогда как в интервале III превращения наблюдаются более значительные изменения физических свойств (уменьшение объема, намагниченности)**. При этом важно отметить, что величина эффектов на III стадии, так же как и исходная тетрагональность, пропорциональна количеству углерода в стали.

Естественно ожидать, что предложенные механизмы III превращения должны объяснять эти надежно установленные экспериментальные факты.

Наиболее распространенным является представление, согласно которому углерод, выделяющийся на I стадии отпуска, образует гексагональный ϵ -карбид состава Fe_3C , который в интервале III превращения переходит в цементит. При этом состав ϵ -карбида изменяется в довольно широких пределах*** ($x=1,2-4$) для описания изменений физических свойств на I и III стадиях.

Схема « ϵ -карбид $\rightarrow$ цементит» не может быть использована для объяснения эффектов III превращения, потому что до начала III превращения, как это было установлено ранее, в стали уже присутствует определенное

* Наличие монографий и обзоров по отпуску стали ⁽¹⁻⁵⁾ позволяет в большинстве случаев не давать ссылки на первоисточники.

** Распад остаточного аустенита (на II стадии) сопровождается увеличением объема и намагниченности и значительным тепловым эффектом.

*** Результаты изучения синтетического ϵ -карбида Хофера свидетельствуют об отсутствии у него области гомогенности ⁽⁶⁾.

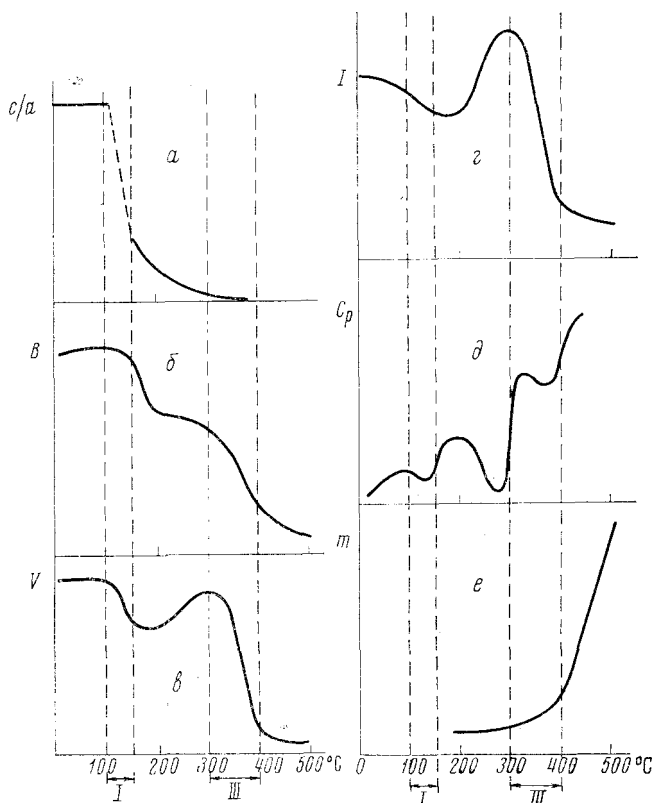


Рис. 1. Характерные изменения структуры и свойств закаленной средне- и высокоуглеродистой стали при отпуске: *a* — отношение осей тетрагональной решетки мартенсита, *b* — ширина линии (220) монокристалла закаленной стали, *c* — удельный объем, *d* — намагниченность, *e* — кривая теплоемкости при нагреве, *e* — размер частиц цементита. Пунктиром показаны интервалы температур I и III превращений

количество цементита, а проведенное недавно электронно-микроскопическое и дилатометрическое исследование ⁽⁷⁾ показало, что мелкодисперсный цементит — единственная карбидная фаза, присутствующая к началу III превращения. С выводом работы ⁽⁷⁾ согласуется и тот факт, что при повышении температурного интервала III превращения до 450–550° за счет легирования или высокой скорости нагрева точка Кюри ϵ -карбида ($\sim 380^\circ \text{C}$ ⁽⁸⁾) не наблюдается: всегда имеет место одновременное уменьшение намагниченности и объема, связанное с III превращением. Данные, полученные методами электронной микроскопии ⁽⁷⁻⁹⁾ и я.г.р. (эффект Мёссбауэра) ^(10, 11) вообще ставят под сомнение образование ϵ -карбида в стали.

Предположение о том, что III превращение — это процесс релаксации внутренних напряжений и коагуляции карбидных выделений, объясняет уменьшение ширины рентгеновских линий, рост карбидных частиц, но совершенно не может объяснить необратимого уменьшения намагниченности и значительной величины объемного эффекта (рис. 1).

Не объясняет эффекты III превращения и предположение о залечивании пор, которые, возможно, образуются при закалке и на I стадии отпуска, но которые экспериментально пока не обнаружены. Необъясненными остаются в этом случае (кроме причины образования пор и их самопроизвольного залечивания) уменьшение намагниченности и тепловой эффект (рис. 1). Не согласуется с моделью пор и то, что дилатограммы отпуска стали, снятые при высоком (20000 атм.) гидростатическом давлении,

которое вызывает залечивание пор, показали такую же величину объемного эффекта в интервале III превращения, как и при обычном отпуске (¹²).

В связи с последними двумя предположениями нужно отметить, что наблюдаемые на I и III стадиях объемные изменения, прямо пропорциональные количеству углерода в стали, находятся в соответствии с рассчитанной из рентгеновских данных разницей объема мартенсита и образующейся после отпуска смеси феррита и цементита. Поэтому объемные эффекты того же порядка, но не связанные прямо с распадом мартенсита (релаксация напряжений, поры и т. п.) должны были давать дополнительные изменения объема, которые при отпуске не наблюдаются.

Поскольку ни один из предложенных механизмов не дает удовлетворительного объяснения III превращению, следует рассмотреть другие возможные причины наблюдаемых на этой стадии эффектов.

Серьезные трудности, существующие при объяснении процессов отпуска мартенсита, связаны, во-первых, с тем, что ни один из известных методов не определяет количество и состояние углерода в решетке мартенсита, и во-вторых, с тем фактом, что основное уменьшение тетрагональности происходит на I стадии отпуска, а основное уменьшение объема на III стадии. При этом к началу III превращения период решетки отпущенного мартенсита не отличается заметно от параметра α -железа.

Основное допущение, лежащее в основе современных представлений (и превращающее эти трудности в противоречие), заключается в том, что тетрагональность мартенсита, которая после закалки прямо пропорциональна количеству углерода в твердом растворе, определяет его количество в мартенсите и при последующем отпуске. Согласно этому предположению, к началу III превращения в мартенсите содержится не более 0,2% углерода независимо от его исходного содержания в стали и, следовательно, значительные эффекты III превращения, пропорциональные количеству углерода в стали, нужно объяснять не распадом мартенсита, а какими-то иными процессами. Неудовлетворительность механизмов, предложенных для описания III превращения, была показана выше.

Представляется возможным разрешить указанное противоречие, если предположить, что до начала III превращения лишь незначительная часть углерода выделяется в виде карбида, а основное выделение углерода из матрицы с образованием карбидной фазы (цементита) проходит в интервале III превращения. Для такого предположения, на наш взгляд, имеются достаточные основания.

Как установлено в настоящее время (¹³⁻¹⁵), отношение осей тетрагональности является не однозначной функцией количества углерода в мартенсите, а только параметром его упорядоченного расположения. Поэтому уменьшение тетрагональности на I стадии можно связывать не с выделением углерода, а с его перераспределением в решетке мартенсита. Тот факт, что первое превращение в отличие от третьего протекает на 200° С ниже, практически не смещается при легировании и сопровождается меньшим изменением физических свойств, согласуется с предполагаемым перераспределением.

Углерод, остающийся после I стадии в решетке мартенсита*, может образовывать скопления (области обогащенные углеродом, кластеры). Такие скопления представляются, во-первых, вполне естественным промежуточным состоянием углерода при переходе от тетрагонального мартенсита к цементиту. Во-вторых, если такие области, обогащенные углеродом, не рассеивают рентгеновские лучи когерентно с матричным кристаллом, то дифракционная картина отпущенного мартенсита будет очень близка к решетке α -железа, что и наблюдается рентгенографически к началу III стадии. Сами же области из-за их дисперсности дают лишь диффузное рассеяние.

* Определенное количество ($\sim 0,2\%$) углерода может быть связано с дислокациями (¹⁶).

Выделение основного количества углерода из матрицы на III стадии и образование немагнитного при этих температурах цементита ($T_{\kappa} = 210^{\circ}\text{C}$) должно сопровождаться значительным уменьшением объема, падением намагнитченности и тепловым эффектом, что полностью соответствует наблюдаемым эффектам (рис. 1). С этой точки зрения легко объясняются: прямо пропорциональная зависимость эффектов III превращения от содержания углерода, значительный рост кристаллов цементита в конце III стадии и многочисленные результаты карбидного анализа, которые показывают увеличение количества карбидной фазы после III превращения.

Таким образом, предложенная схема процессов распада мартенсита, не претендуя на полноту и законченность, позволяет, как нам кажется, более последовательно и непротиворечиво, чем существующие представления, объяснить основные изменения структуры и свойств при отпуске.

Дальнейшее экспериментальное изучение процессов отпуска позволит проверить правильность сделанных в работе допущений. В этой связи представляет особый интерес получение данных по изменению физических свойств мартенсита (включая спектры я.г.р.) при процессах разупорядочения углерода (¹²⁻¹⁵) с тем, чтобы определить их возможный вклад в наблюдаемые на I стадии эффекты.

Автор выражает искреннюю благодарность акад. Г. В. Курдюмову за постоянный интерес к работе и подробное критическое обсуждение.

Институт металловедения и физики металлов
Центрального научно-исследовательского
института черной металлургии им. И. П. Бардина
Москва

Поступило
10 VII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. В. Курдюмов, Явления закалки и отпуска стали, М., 1960, стр. 46.
- ² S. Eystein, The Alloys of Iron and Carbon, N. Y.—London, 1936, p. 210.
- ³ К. Кио, Jernkontor Ann., v. 140, 854 (1956).
- ⁴ К. Ф. Стародубов, Металловедение и термическая обработка стали, т. 1, М., 1961, стр. 691.
- ⁵ М. В. Белоус, В. Т. Черенин, М. А. Васильев, Превращения при отпуске стали, М., 1973.
- ⁶ L. J. E. Hofer, U. S. Bull. Bur. Mines, № 631 (1966).
- ⁷ Э. Р. Кутелия, А. Р. Кутсар, В сб.: Тр. Груз. политехнич. ин-та им. В. И. Ленина, 1973, № 8 (164), стр. 91.
- ⁸ Э. Р. Кутелия, Л. М. Утевский, Физ. мет. и металловед., т. 28, 129 (1969).
- ⁹ Y. Hirotsu, S. Nagakura, Acta Met., v. 20, 645 (1972).
- ¹⁰ P. M. Gielen, R. Kaplow, Acta Met., v. 15, 49 (1967).
- ¹¹ H. Ino et al., J. Phys. Soc. Japan, v. 25, 88 (1968).
- ¹² А. Р. Кутсар, Б. М. Могутнов, Л. Г. Орлов, Физ. мет. и металловед., т. 25, 501 (1968).
- ¹³ Ю. Л. Альшевский, Г. В. Курдюмов, там же, т. 25, 172 (1968).
- ¹⁴ Ю. Л. Альшевский, Г. В. Курдюмов, там же, т. 36, 413 (1970).
- ¹⁵ В. К. Крицкая, В сб.: Несовершенства кристаллического строения и мартенситные превращения, М., «Наука», 1972, стр. 94.
- ¹⁶ Б. М. Могутнов, В. И. Саррак, С. О. Суворова, В сб.: Несовершенства кристаллического строения и мартенситные превращения, М., «Наука», 1972, стр. 80.