

ARTICLES UNDER DISCUSSION

PACS numbers: 61.50.Ks, 61.66.Dk, 61.72.Bb, 61.72.Dd, 61.72.S-, 81.30.Kf

Кристаллическая структура мартенсита углеродистых сталей

В. А. Лободюк, Ю. Я. Мешков

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Академика Вернадского, 36,
03142 Киев, Украина*

Проведён анализ результатов исследования кристаллической структуры мартенсита углеродистых сталей. Внедрение атомов углерода в стали (до 1,7% масс. или $\cong 8$ ат.%) на одно из рёбер a , b , c ОЦК-решётки мартенситной фазы (типа ОЦК-решётки α -Fe) приводит к увеличению этого ребра и соответствующим изменениям соседних рёбер. В этом случае кристаллическую структуру мартенсита можно представить в виде набора блоков из 4-х искажённых ОЦК-решёток с разными размерами a , b , c рёбер. При упорядоченном расположении атомов углерода только на рёбре c возникает псевдотетрагональная структура, что приводит к дублетному расщеплению дифракционных линий. В случае хаотического (неупорядоченного) расположения атомов C (на любом из рёбер a , b , c) структура мартенсита остаётся кубической, а дифракционные линии уширяются. Кристаллическая структура мартенсита также достаточно хорошо характеризуется с помощью среднеквадратичных смещений атомов Fe из положений равновесия, вызванных периодическим внедрением атомов C на рёбра c ОЦК-решёток мартенсита.

Ключевые слова: углеродистая сталь, мартенсит, кристаллическая структура, упорядочение, блоки подрешёток, тетрагональность, псевдотетрагональность.

Проаналізовано результати досліджень кристалічної структури мартенситу вуглецевих сталей. Впровадження атомів C в сталі (до 1,7% мас. або

Corresponding author: Valentin Andreevich Lobodyuk
E-mail: lobodyuk@imp.kiev.ua

*G. V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: V. A. Lobodyuk and Yu. Ya. Meshkov, Crystal Structure of Carbon Steel Martensite, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 1: 123–142 (2020) (in Russian), DOI: [10.15407/mfint.42.01.0123](https://doi.org/10.15407/mfint.42.01.0123).

$\cong 8$ ат.%) на одне із ребер a , b , c ОЦК-ґратниці мартенситної фази (типу ОЦК-ґратниці α -Fe) призводить до збільшення цього ребра та відповідних змін сусідніх ребер. У цьому випадку кристалічну структуру мартенситу можна відобразити у вигляді набору блоків із 4-х спотворених ОЦК-ґратниць, що мають різні розміри a , b , c ребер. При впорядкованому розташуванні атомів С тільки на ребрі c виникає псевдотетрагональна структура, яка призводить до дублетного розщеплення дифракційних ліній. У випадку хаотичного (невпорядкованого) розташування атомів С (на будь-якому із ребер a , b , c) структура мартенситу залишається кубічною, а дифракційні лінії уширюються. Кристалічна структура мартенситу також достатньо добре відображається за допомогою сереньоквадратичних зміщень атомів Fe із положень рівноваги, що викликані періодичним впровадженням атомів С на ребра c ОЦК-ґратниць мартенситу.

Ключові слова: вуглецева сталь, мартенсит, кристалічна структура, впорядкування, блоки підґратниць, тетрагональність, псевдотетрагональність.

Results of the researches of the crystalline structure of carbon steels martensite are analysed. Embedding of carbon atoms in steel (up to 1,7% mass. or $\cong 8$ at.%) on one of the a , b , c edges of the b.c.c. lattice of the martensitic phase (b.c.c. α -Fe type) results in the increase of this edge and corresponding changes of the closely spaced edges. In this case, the crystalline structure of the martensite can be presented as a set of blocks of four distorted b.c.c. lattices with different sizes of the a , b , c lattice edges. Under the ordered location of carbon atoms only on c lattice edge, a pseudotetragonal structure arises, that results in an appearance of doublets of the diffraction lines. In the case of unordered (chaotic) location of the C atoms (on any of the lattice edge a , b , c) martensitic structure remains cubic one and the diffraction lines are broadening. The crystalline structure of martensite is well enough described also by root-mean-square displacements of the Fe atoms from positions of equilibrium caused by periodic insertion of the carbon atoms on c crystal edges of b.c.c. lattice of the martensitic phase.

Key words: carbon steel, martensite, crystal structure, ordering, blocks of sublattices, tetragonality, pseudotetragonality.

(Получено 29 мая 2019 г.; окончат. вариант — 21 октября 2019 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Начиная с первых работ, опубликованных еще в 1920-х годах, и практически до настоящего времени принималось, что кристаллическая структура (решетка) мартенсита углеродистых сталей является объемоцентрированной тетрагональной [1–9]. Этот вывод был сделан на основании рентгенографических исследований: на дифрактограммах мартенситной фазы сталей наблюдали расщепление ряда линий и появление дублетов. Однако в сталях, содержащих (0,1–0,6)% масс. С, дублетное расщепление долгое время не

могли обнаружить и на этом основании пришли к заключению о том, что при такой концентрации углерода образуется мартенсит с кубической решеткой.

Георгий Вячеславович Курдюмов высказал предположение, что появление кубического мартенсита в закаленных сталях обусловлено протеканием частичного распада мартенсита уже в процессе закалки и, если понизить температуру начала мартенситного превращения (M_n), то будет так же, как и при больших концентрациях углерода, наблюдаться тетрагональная структура мартенсита. Действительно, после легирования углеродистой стали марганцем, в результате которого мартенситная точка M_n понизилась и распад в процессе закалки не происходил, на рентгенограммах наблюдали расщепление линий и дублеты, что свидетельствовало об образовании тетрагонального мартенсита [9].

Долгое время оставался дискуссионным вопрос об образовании мартенсита с кубической решеткой при больших (более 0,6% масс.) концентрациях углерода в стали. Такая структура мартенсита сначала была обнаружена в работах [4, 10], а затем и в других, опубликованных позже [11–15]. Объяснение причин появления тетрагональной и кубической структур мартенсита в углеродистых сталях предложили в [16].

Хорошо известно, что мартенсит закаленных углеродистых сталей содержит (0,2–1,7)% масс. С, в атомных процентах это составляет (1–8)%. В объемно-центрированной структуре (кубической или тетрагональной) на каждую решетку приходится два атома. Если, например, взять 100 атомов, они образуют 50 решеток. Тогда, при концентрации углерода в стали 1% масс. (примерно 5 атомных, так как 1% масс. С \approx 4,48 ат.% С) на 50 решеток приходится всего 5 атомов углерода, то есть только в каждой десятой расположен один атом С и он должен изменить объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку альфа-железа в объемно-центрированную тетрагональную (ОЦТ) решетку. В связи с этим возникают следующие вопросы:

1. Возможно ли это?
2. Чем обусловлена зависимость параметра c и отношения c/a от концентрации углерода в стали, их увеличение при росте содержания С?

В данной работе будут рассмотрены возможные причины:

- а) появления расщепления линий на рентгенограммах от мартенсита, образовавшегося в углеродистых сталях после закалки и последующего охлаждения;
- б) влияния концентрации углерода на величину расщепления дифракционных линий;
- в) уширения линий на рентгенограммах, полученных от мартенситной фазы, и обсуждены причины появления так называемого

кубического мартенсита при любых концентрациях углерода.

2. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МАРТЕНСИТА ЗАКАЛЕННЫХ СТАЛЕЙ

Исследования кристаллической структуры мартенсита закаленных сталей, начавшиеся еще в двадцатых годах прошлого столетия, достаточно активно продолжают до настоящего времени [1–18]. Такой интерес обусловлен как сложностью структуры, так и важностью этой проблемы в связи с широким практическим применением сталей.

В первых исследованиях, проведенных методами рентгенографии, было показано, что мартенсит закаленных сталей с концентрацией углерода (0,6–1,2) % масс. С имеет тетрагональную решетку, параметр c и отношение c/a которой зависит от концентрации углерода [1–3]. Это заключение сделали на основании расщепления ряда линий на дифрактограммах и появления дублетов. Была предложена следующая формула, определяющая зависимость c/a от концентрации углерода в стали [2]:

$$c/a = 1 + 0,0467p, \quad (1)$$

где p — концентрация углерода в % масс.

Позже была предложена несколько иная формула зависимости параметров c , a и отношения c/a от содержания С:

$$\begin{aligned} a &= 0,28664 - (0,00027 \pm 0,00001)x_C \text{ нм}, \\ c &= 0,28664 + (0,00243 \pm 0,00003)x_C \text{ нм}, \\ c/a &= 1 + (0,0095 \pm 0,0001)x_C, \end{aligned} \quad (2)$$

где 0,28664 — параметр ОЦК-решетки α -Fe при 300 К, а x_C — концентрация углерода в ат. % [13].

На рисунке 1 представлены зависимости отношения c/a от концентрации углерода, полученные в ряде работ [3, 4, 6, 8, 17, 18]. Видно, что величина c/a линейно растет при увеличении содержания С в сталях. Наклон этих прямых немного отличается один от другого, что может быть связано с точностью определения концентрации углерода и параметров решетки мартенсита c и a .

Практически одновременно с работами [1–3] были опубликованы результаты исследования кристаллической структуры мартенсита в углеродистых сталях, в которых утверждалось, что мартенсит имеет кубическую решетку [4, 10]. О кубической структуре мартенсита или структуре с пониженным значением c/a сообщали и в бо-

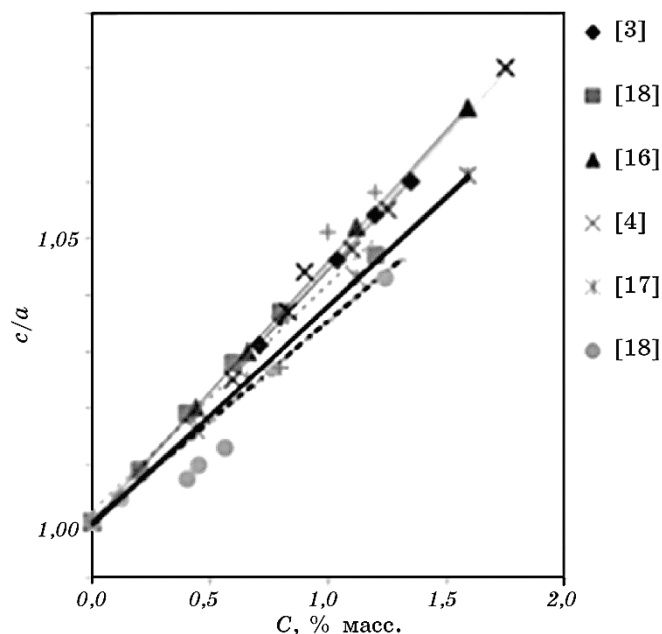


Рис. 1. Зависимость отношения c/a от концентрации углерода в стали по данным разных работ.

Fig. 1. Dependence of the c/a relation *vs* carbon concentration in steel according to data of different works.

лее поздних работах, выполненных на сталях, легированных марганцем [11, 12]. О причинах такого различия в результатах исследования кристаллической структуры мартенсита будет сказано в разделе 2.

Интересные результаты получены в работе, в которой изучалась зависимость кристаллической структуры мартенсита от температуры охлаждения, а также от температуры и времени выдержки при разных температурах в сталях, содержащих (0,97–1,75)% масс. С и (3,0–6,3)% масс. Мп [15]. На дифрактограммах, полученных при разных температурах, хорошо виден дублет $(112)_M$ – $(211)_M$ в случае образования мартенсита немного ниже температуры начала превращения M_s (–58°C) — рис. 2, *а*. При последующем охлаждении до –196°C линии практически сливаются и расщепление исчезает — рис. 2, *б*. Однако после нагрева до 20°C опять появляется дублет линий (рис. 2, *в*), хотя и не такой четкий, как на рис. 2, *а*. Причины такого изменения линий на дифрактограммах при изменении температуры будут рассмотрены ниже.

При концентрации углерода в стали менее 0,6% масс. долгое время не удавалось обнаружить расщепление линий и появления

дублетов на рентгенограммах от мартенсита. Георгий Вячеславович Курдюмов высказал предположение о том, что это связано с распадом мартенсита уже во время закалки и изменением состава, поскольку в таких сталях температура начала мартенситного превращения лежит выше комнатной температуры [6].

Действительно, легированием малоуглеродистых (0,19–0,57% масс.) сталей марганцем (5,50–9,18% масс.) и никелем (1,62–5,50% масс.) удалось понизить температуру начала мартенситного превращения ниже 20°C и предотвратить распад мартенсита в процессе закалки. В результате, на дифрактограммах наблюдалось расщепление линий и появление четких дублетов [9].

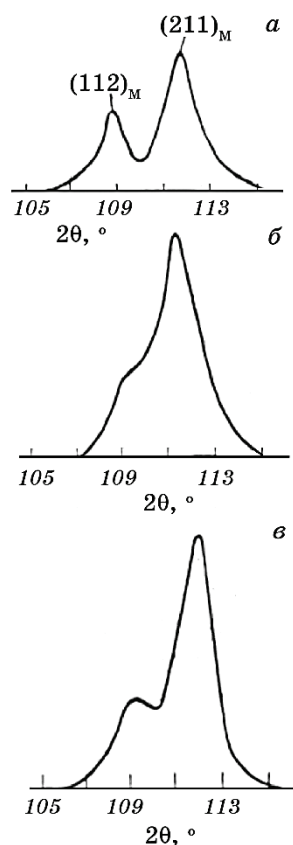


Рис. 2. Дифракционные линии (211) и (112) мартенсита стали Fe–0,97C–6,3Mn (% масс.), возникшего при –58°C (а) после охлаждения до –196°C (б) и последующего нагрева до 20°C (в) [15].

Fig. 2. Diffraction lines (211) and (112) of the martensite arisen in Fe–0.97C–6.3Mn (% wt.) steel at –58°C (а) after cooling to –196°C (б) and next heating to 20°C (в) [15].

3. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МАРТЕНСИТА ЗАКАЛЕННЫХ СТАЛЕЙ

Хорошо известно, что мартенсит углеродистой стали является пересыщенным твердым раствором углерода в кристаллической структуре α -железа, в котором может растворяться до 1,7% масс. С (≈ 8 ат.% С). Было показано, что углерод в ГЦК-структуре Fe_γ находится в октаэдрических порах. После мартенситного перехода атомы С сохраняют свои положения и своих Fe-соседей, поскольку мартенситное превращение является бездиффузионным и, в принципе, могут располагаться на любом из ребер a , b , c ОЦК-решетки α -Fe. В этом случае только эти ребра изменяют свои размеры (удлиняются), а остальные ребра искажаются — также изменяют свои размеры, но в меньшей мере.

В случае максимальной концентрации углерода в стали (1,8% масс. ≈ 8 ат.%) на 100 атомов железа приходится 8 атомов углерода. Таким образом, на 50 ОЦК-решеток (так как на каждую ОЦК-решетку приходится 2 атома Fe) имеется всего 8 атомов С, то есть лишь каждая шестая решетка может содержать один атом С. Если он расположен на одном из ребер ОЦК-решетки, это не может изменить тип кристаллической решетки мартенсита. Она остается кубической, но с измененным размером ребра, если на нем расположен атом С. Два перпендикулярных к нему ребра будут немного уменьшенными по сравнению с размером ребра a ОЦК-решетки α -Fe.

В случае хаотического (произвольного) расположения атомов углерода на одном из ребер a , b , c ОЦК-решетки дифракционные линии на рентгенограммах будут выглядеть уширенными, поскольку имеется «набор» межплоскостных расстояний. Это уширение будет тем большее, чем выше концентрация углерода в мартенсите сталей, то есть, чем больше количество искаженных (углеродом) a , b , c ребер ОЦК-решетки. Этим и объясняется кубический мартенсит, наблюдавшийся в ряде работ [4, 10]. Среднее значение параметра a мартенситной решетки стали будет увеличенным по сравнению с параметром a ОЦК-решетки α -Fe.

Совсем иная ситуация будет наблюдаться в случае преимущественного расположения атомов углерода только на ребрах одного типа, например, на ребре c , то есть в случае упорядочения. Возможность упорядочения атомов углерода в мартенсите углеродистой стали была рассмотрена в работах [6, 16, 19]. Авторы этих работ предположили, что такое упорядочение протекает в результате деформационного взаимодействия атомов С при термодинамическом равновесии. При закалке и резком охлаждении до -196°C упорядочение атомов углерода не успевает произойти, что и приводит к появлению кубического мартенсита. Однако при нагреве до некоторой

температуры, когда углерод становится подвижным, может происходить упорядочение атомов С в результате их равновесного распределения на ребрах одного типа. Это приводит к появлению увеличенных ребер c . Скорость этого процесса зависит от температуры и длительности выдержки при заданной температуре [15]. На рисунке 3 приведены графики изменения отношения c/a при выдержках при разных температурах в стали Fe-6,3Mn-0,97C (% масс.). Исследования показали: чем выше температура, тем быстрее достигается максимальное значение c/a .

Концепция упорядоченного расположения атомов углерода в мартенсите углеродистых сталей хорошо объясняет экспериментальные результаты исследований, в которых обнаружен так называемый кубический мартенсит и мартенсит, кристаллическая структура которого имеет пониженные значения c/a [4, 11, 12, 15]. Достаточно убедительно было показано, что в зависимости от закалки и температуры охлаждения ниже M_n на рентгенограммах можно наблюдать как дублетное расщепление линий мартенсита $(112)_M$ и $(211)_M$ – $(121)_M$ (при -58°C немного ниже M_n), так и уширенную линию $\{211\}_M$ (при -196°C) в результате дальнейшего мартенситного превращения, см. рис. 2 [15]. После нагрева до 20°C вновь наблюдается дублетное расщепление, хотя и не такое четкое, как при -58°C .

Наблюдающиеся изменения являются результатом следующих процессов. На первом этапе, при охлаждении до -58°C , происходит частичное мартенситное превращение и скоординированное (упорядоченное) расположение атомов углерода только по осям с появляется дублет. При дальнейшем мартенситном превращении в результате резкого охлаждения до -196°C упорядочение не успевает пройти — атомы С располагаются в любом из направлений $[100]$, $[010]$, $[001]$, то есть хаотически, неупорядоченно, и в среднем все параметры a , b , c будут примерно одинаковы. В этом случае решет-

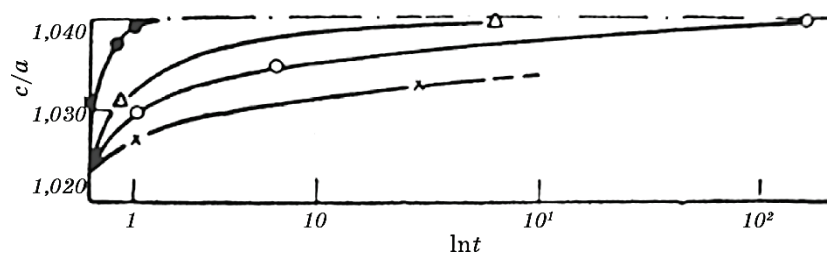


Рис. 3. Влияние выдержки при постоянной температуре -40 (\times), -21 (\circ), -5 (Δ), 20 (\bullet) $^\circ\text{C}$ на изменение c/a [15].

Fig. 3. Effect of holding at constant temperature -40 (\times), -21 (\circ), -5 (Δ), 20 (\bullet) $^\circ\text{C}$ on the change of c/a [15].

ка мартенсита будет псевдокубической, так как только одно из ребер будет увеличено за счет расположения на нем атома С, хотя оно и будет несколько увеличено по сравнению с параметром ОЦК-решетки α -Fe.

Возможность упорядочения и разупорядочения атомов углерода была продемонстрирована в опытах по облучения нейтронами и быстрыми электронами мартенсита углеродистых сталей [20, 21]. В этих работах показали, что при облучении такими частицами происходит разупорядочение атомов углерода в мартенсите и это приводит к исчезновению дублетного расщепления. Однако при выдержке при комнатной температуре упорядоченное расположение атомов углерода восстанавливается и вновь наблюдается дублетное расщепление. Такой процесс, разупорядочение в результате облучения и упорядочение атомов углерода при выдержке при комнатной температуре, можно наблюдать многократно.

Необходимо рассмотреть еще одно явление, наблюдающееся на дифрактограммах мартенсита закаленных углеродистых сталей. Практически все рентгенографические исследования показали, что дифракционные линии упорядоченного мартенсита существенно уширены. Это уширение приписывали малым размерам кристаллов мартенсита, искажениям второго рода, вызванными внутренними напряжениями, возникающими в мартенсите при его образовании, и блокам (областям когерентного рассеяния). Для устранения этих искажений были проведены рентгенографические исследования на выделенных порошках мартенсита сталей, содержащих (0,8–1,5)% масс. С [22]. Однако уширение линий, хотя и уменьшилось, но все же осталось. Такое уширение можно объяснить различием (набором) межплоскостных расстояний d плоскостей одного типа (например, (110)–(101) и (011) или (200)–(020) и (002) в кристаллической структуре мартенсита). По дифрактограммам с уширенными линиями можно оценить «набор» параметров c в мартенситной фазе при данной концентрации углерода. И поскольку ширина таких линий может составлять 5–8°, параметр c решетки мартенсита в стали с одной и той же концентрации углерода может изменяться в достаточно широких пределах: от некоторого максимального (0,387 нм) до некоторого минимального (0,286 нм). Средний же параметр $c_{\text{ср.}}$ будет определяться концентрацией углерода в стали, влияющей на количество решеток с измененными ребрами c (то есть на число ребер типа [001], которые содержат атом С, и на число соседних искаженных ребер c).

Используя микроэлектронограмму (рис. 4), приведенную в работе [23], был вычислен параметр c решетки мартенсита в стали Fe–1,63% масс. С.

Оказалось, что для такой стали величина c составляет 0,3155 нм, а отношение c/a равно 1,1 (если принять: $a = 0,2866$ нм). Однако,

согласно графику, приведенному на рис. 1, такое отношение c/a может наблюдаться в сталях, содержащих более 2% масс. С. Проведенная оценка свидетельствует о том, что при повышении концентрации углерода в стали и, соответственно, количества увеличенных ребер c (на которых расположен атом С), а также измененных соседних ребер c происходит повышение среднего размера ребра, $c_{\text{ср.}}$.

Была произведена оценка возможного изменения ребер c в объеме, содержащем 100 атомов Fe и 5 атомов С. Он состоит из 50 ОЦК-решеток. При таком количестве атомов Fe и С концентрация углерода составляет 4,76 ат.% или 1,06% масс. Ребро c , на середине которого расположен атом С, имеет размер 0,387 нм; минимальная величина ребра c соответствует параметру a ОЦК-решетки α -Fe и равна 0,286 нм. Проведенные оценки показали, что при выбранной концентрации углерода 4,76 ат.% между этими двумя размерами ребра c имеются еще два ребра величиной 0,330 и 0,308 нм. Оценка «среднего» размера c по всему выбранному объему дала значение $c_{\text{ср.}} = 0,316$ нм и $c/a = 1,105$. Ширина линии $(002)_{\text{м}}$ при таких значениях $c_{\text{макс}}$ (0,387 нм) и $c_{\text{мин}}$ (0,286 нм) составляет около 12° (при использовании Fe-излучения). Однако, учитывая, что ребер, на которых расположен атом С всего 5 (для выбранного случая), вклад соответствующих плоскостей в интенсивность будет мал. В этом случае общая ширина линии $(002)_{\text{м}}$ будет равна 7° , что достаточно хорошо соответствует экспериментально наблюдаемой ширине (см.,

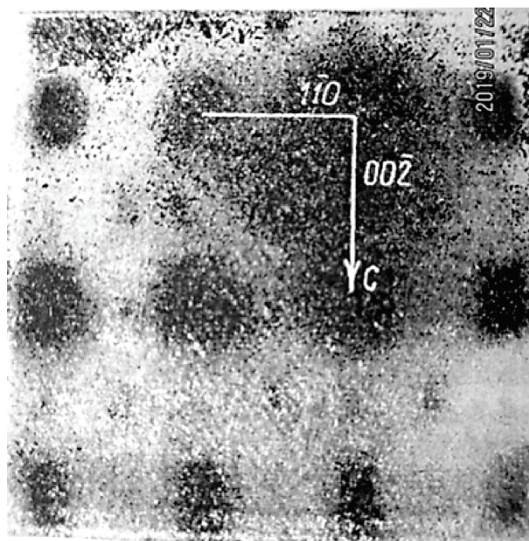


Рис. 4. Микроэлектронограмма стали Fe–1,63% масс. С [23].

Fig. 4. Microelectronogram of Fe–1.63% wt. C steel [23].

например, [8]).

Таким образом, ширина линий мартенсита в основном обусловлена различием в межплоскостных расстояниях плоскостей (h , k , l) одного типа вследствие различной степени искажений ребер c в ОЦК-решетках упорядоченного мартенсита закаленной стали.

4. МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МАРТЕНСИТА ЗАКАЛЕННЫХ СТАЛЕЙ

Остановимся на возможной модели кристаллической структуры мартенсита в углеродистых сталях. Ранее было показано, что углерод в решетке α -Fe располагается только на одном из 4-х ребер в направлении [001] ОЦК-решетки и увеличивает это ребро [2]. В результате размещения атома С на одном ребре [001] возникает искаженная ОЦК-решетка с размерами ребер: $c = 0,387$ нм и $a = 0,274$ нм [18]. Остальные три ребра c , естественно, также изменяют свои размеры. Схема получения такой искаженной решетки была предложена в работах [17, 18]; она представлена на рис. 5. Четыре ОЦК-решетки объединены в один блок с центральным ребром c , на котором расположен атом углерода. Такой блок из 4-х решеток можно выделить в ГЦК-структуре, если использовать схему перестройки Бейна [24]. При этой перестройке из 2-х ГЦК-решеток выделяется одна ОЦТ (объемоцентрированная тетрагональная) решетка, на одном ребре которой расположен атом углерода, который находился в октаэдрическом междоузлии в ГЦК-решетке. При мартенситном превращении для получения «правильных» параметров новой решетки необходимо эту тетрагональную решетку (Бейна) изменить: сжать вдоль оси c и растянуть вдоль осей a и b . Однако полученную решетку нельзя назвать тетрагональной, поскольку в ней одно ребро будет сильно искажено вследствие присутствия на нем атома С (рис. 5, б). Ребра, ближайшие к ребру c атомом С, также искажаются, но меньше. Интерпретировать такую искаженную решетку как тетрагональную, конечно, нельзя. Хорошо известно, что тетрагональной является решетка, у которой ребра $c \neq a = b$ и все углы $= 90^\circ$. Кроме того, тетрагональных решеток есть только два типа: простая и объемоцентрированная. Таким образом, возникшую решетку, в которой на одном ребре c расположен атом С нельзя называть тетрагональной, в лучшем случае ее можно определить, как искаженная тетрагональная или псевдотетрагональная [17, 18].

В работах [17, 18] предложили рассматривать блок из 4-х таких искаженных ОЦК-решеток, сформированных вокруг ребра c атомом углерода (рис. 5, в).

Решетки, в которых отсутствуют атомы С, также присутствуют в кристаллической структуре мартенсита закаленной стали. Между блоками, содержащими атом углерода, и ОЦК-решетками без тако-

го атома имеются также ОЦК-решетки с искаженными (из-за влияния атома углерода и изменения величины ребра c , на котором находится этот атом) на разную величину ребрами c . Величина искажений зависит от расстояния до ребра c , содержащего атом углерода. Количественное соотношение между числом блоков с атомом С на одном (осевом) ребре и искаженными и неискаженными ОЦК-решетками зависит от концентрации углерода в стали. Это соотношение будет влиять на величину среднего межплоскостного расстояния $d_{\text{ср}}$ в мартенситной фазе, на положение пика дифракционной линии и ее ширину.

В модель, представленную на рис. 5, *в*, необходимо внести некоторые изменения и уточнения. В этой модели рассматривается изменение только одного ребра c , на котором расположен атом углерода. Однако увеличение этого ребра приводит также к некоторому изменению соседних ребер c . Величина их изменений определяется

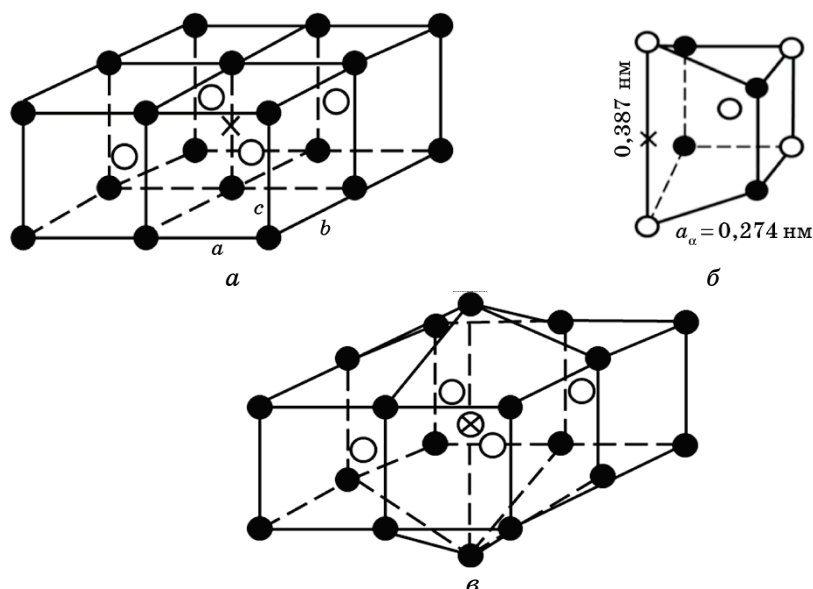


Рис. 5. Блок из 4-х ОЦК-решеток, в котором на центральном ребре (оси блока) расположен атом углерода (\times) (*а*); изменение ОЦК-решетки при расположении атома С (\times) на ребре c [001] (*б*) и блок из 4-х ОЦК-решеток с общим увеличенным ребром, на котором расположен атом С (*в*) (\times — атом С на ребре c , \circ и \bullet — атомы Fe в центре и на вершинах решеток) [17].

Fig. 5. Block from four b.c.c. lattices where C atom situated on the central edge (axis of block) (\times) (*a*); change of the b.c.c. lattice during arrangement of C atom (\times) on c edge [001] (*б*) and block from four b.c.c. lattices with common increased edge on which there is C atom (*в*) (\times —C atom on the c edge, \circ and \bullet —Fe atoms in the centre and on the lattice tops) [17].

ТАБЛИЦА 1. Величина и количество измененных ребер c при внедрении атома C на одно ребро c .**TABLE 1.** Value and amount of the changed c edges after insertion of the C atom on one c edge.

Номер ребра	c_1	c_2	c_3	c_4
Величина ребра, нм	0,387	0,330	0,308	0,286
Количество ребер	5	30	20	20

расстояниями до ребра c атомом C . Чем ближе эти ребра, тем больше их изменения (по сравнению с размером ребра c в ОЦК-решетке α -Fe), чем дальше они расположены, тем меньше изменения.

Была проведена графическая оценка величины близлежащих к ребру c , содержащему атом C , ребер c для объема мартенсита, содержащего 90 атомов Fe (45 ОЦК-решеток) и 5 атомов C (то есть для концентрации 5,26 ат.% $C = 1,17\%$ масс. C). Результаты оценки приведены в табл. 1.

В этой таблице: c_1 — ребро c атомом C , c_2 — ребра, ближайшие к осевому (с атомом C) ребру блока по направлениям $[100]$ и $[010]$, а также выше и ниже увеличенного ребра (по направлению $[001]$), c_3 — ребра на расстоянии $a\sqrt{2}$ по направлениям $[110]$ и $[1\bar{1}0]$, c_4 — ребра на расстоянии $2a$ по направлениям $[100]$ и $[010]$. Проведенная оценка для выбранного объема показала, что в рассмотренном случае $c_{\text{ср.}} = 0,316$ нм. Примерно такой параметр c ($c = 0,3155$ нм) приводится в работе [23] для стали Fe–1,63% масс. C .

При упорядоченном расположении атомов углерода (то есть при образовании таких блоков) рентгенографически будут наблюдаться дублеты уширенных линий вследствие «набора» межплоскостных расстояний. В случае же неупорядоченного (то есть, вдоль какого-либо направления $[100]$, $[010]$, $[001]$) расположения атомов C по объему кристалла (и образования блока, представленного на рис. 5, в) на рентгенограммах будут присутствовать только нерасщепленные уширенные линии, то есть линии так называемого «кубического» (псевдокубического) мартенсита. Это обусловлено тем, что в случае неупорядоченного расположения атомов C блоки могут формироваться вокруг любого из ребер a , b , c и будут произвольно распределены по всему объему исследуемого материала, что приводит лишь к уширению линий на рентгенограммах, а их расщепление (дублеты) не будет наблюдаться.

5. СТАТИЧЕСКИЕ ИСКАЖЕНИЯ В РЕШЕТКЕ МАРТЕНСИТА

Необходимо остановиться и на других результатах исследований

кристаллической структуры мартенсита углеродистых сталей. В работах [25–27] методами рентгенографии проведено изучение динамических и статических искажений кристаллической решетки мартенсита, возникающего в закаленных углеродистых сталях. Был разработан метод, основанный на измерении и анализе изменения интенсивности рентгеновских дифракционных отражений при изменении концентрации углерода и температуры съемки. Оказалось, что при повышении динамических искажений (обусловленных тепловыми колебаниями атомов) степень уменьшения интенсивности отражений растет. Оценка изменений динамических искажений $\sqrt{\langle U_{\text{дин}}^2 \rangle}$ (где U — величина отклонения или смещения атома от положения равновесия в решетке) для сталей, содержащих 0,08–1,0% масс. С, показала, что в зависимости от температуры эти искажения изменяются следующим образом: при температуре 23°C от 0,0114 до 0,0136 нм, соответственно, а при температуре –185°C от 0,0076 до 0,0086 нм.

В твердых растворах возможны и статические искажения — отклонения от положения равновесия (то есть смещения из идеальных положений в решетке), которые остаются постоянными во времени при низких температурах и при отсутствии диффузии. Такие искажения характеризуются величиной среднеквадратичного отклонения $\sqrt{\langle U_{\text{ст}}^2 \rangle}$. Статические искажения зависят от распределения чужеродных атомов в кристаллической структуре конкретного материала и количества смещенных атомов.

В твердых растворах возможны и статические искажения — отклонения от положения равновесия (то есть смещения из идеальных положений в решетке), которые остаются постоянными во времени при низких температурах и при отсутствии диффузии. Такие искажения характеризуются величиной среднеквадратичного отклонения $\sqrt{\langle U_{\text{ст}}^2 \rangle}$. Статические искажения зависят от распределения чужеродных атомов в кристаллической структуре конкретного материала и количества смещенных атомов.

Был разработан метод оценки статических искажений, основанный на сравнении изменения интенсивности рентгеновских дублетов [25]. Учитывая тот факт, что статические смещения не зависят от температуры, метод позволяет оценить средние смещения атомов в каком-нибудь направлении (например, вдоль направлений [100], [010], [001]). Проведенная оценка статических искажений в направлении [001]_м показала, что для стали с 1,3% масс. С $\sqrt{\langle U_{\text{ст}}^2 \rangle} = 0,015$ нм [25], а для стали с 1,57% масс. С = 0,018 нм [26].

Величина статических искажений зависит от концентрации углерода в стали, увеличиваясь с ее ростом [25]: если для стали с 0,1% масс. С величина статических искажений равна $\cong 4 \cdot 10^{-3}$ нм, то при содержании 1,0% масс. С искажения в 2,5 раза выше, $10 \cdot 10^{-3}$ нм. Необходимо отметить, что предложенный метод позволяет оценить только некоторые средние смещения атомов.

По своему смыслу величина среднеквадратичного смещения атомов от идеальных положений в решетке мартенсита $\sqrt{\langle U_{\text{ст}}^2 \rangle}$ отра-

жает статистически усредненную по всему объему величину отклонения (в нм) атомов железа от идеальных позиций, что непосредственно связано с усредненным значением приращения величины ребер c , на которых расположены атомы С (табл. 2). Можно предложить следующую зависимость средней величины ребра \bar{c} от $\sqrt{\langle U_{\text{CT}}^2 \rangle}$

$$\bar{c} = 1 + \sqrt{\langle U_{\text{CT}}^2 \rangle}. \quad (3)$$

Искажениями ребер a и b в данном случае можно пренебречь, поскольку они существенно меньшие.

Оценим относительные значения среднеквадратичной величины (длины) искаженных расположенными на них атомами углерода ребер \bar{c} по следующей зависимости:

$$\frac{\bar{c}}{a} = \frac{a + \sqrt{\langle U_{\text{CT}}^2 \rangle}}{a}. \quad (4)$$

Рассчитанные значения a приведены в табл. 2.

По своему смыслу величина \bar{c} / a соответствует степени тетрагональности c/a , зависящей от концентрации углерода в мартенсите. Это позволяет сравнить эти параметры при разных концентрациях С в стали (табл. 2).

На рисунке 6 сопоставлены две зависимости: c/a (по [2]) и \bar{c} / a (рассчитанные по формуле (4)).

Видно, что зависимость c/a вполне удовлетворительно коррелирует с ходом экспериментальной зависимости относительной величины \bar{c} / a , вычисленной с учетом статических искажений в мартенсите сталей с разным содержанием углерода в интервале до 1%

ТАБЛИЦА 2. Величина искажений в решетке мартенсита сталей в зависимости от концентрации С.

TABLE 2. Quantity of the distortions in the martensitic lattice of steels in dependence on C concentration.

%, С	$\sqrt{\langle U_{\text{дин}}^2 \rangle}$, нм	$\sqrt{\langle U_{\text{CT}}^2 \rangle}$, нм	\bar{c}/a	c/a
0,08	0,0114	0,0046	1,016	1,005
0,10	0,0114	0,0057	1,020	1,005
0,35	0,0126	0,0059	1,020	1,016
0,84	0,0133	0,0085	1,030	1,040
1,0	0,0136	0,0100	1,035	1,047

масс. С. Такая связь является вполне естественной, так как целиком отвечает физике обсуждаемого явления, а именно — смещению атомов Fe из положений равновесия в решетке из-за присутствия атомов С на некоторых ребрах с решетки мартенсита. Это же является физической причиной дифракционной фиксации разных по величине межплоскостных расстояний d , что приводит и к уширению рентгеновских линий.

В работе [27] отмечена значительная анизотропия статических искажений. Как показали исследования на порошках мартенсита стали с 0,98% масс. С, статические искажения вдоль направления $[001]_M$ в два раза больше, чем вдоль $[100]_M$: 0,0052 и 0,0025 нм, соответственно. Авторы также сделали заключение о том, что углерод в стали приводит к размытости рентгеновских линий мартенсита.

6. ОБСУЖДЕНИЕ

Таким образом, предложенное в ряде работ [1–16] описание кристаллической структуры мартенсита углеродистых сталей как тетрагональной не может быть принято по ряду причин. В этих работах вывод о тетрагональной структуре (решетке) мартенсита был сделан на основании появления дублетного расщепления ряда линий (типа $\{110\}_M$, $\{220\}_M$, $\{211\}_M$ и др.) на рентгенограммах мартен-

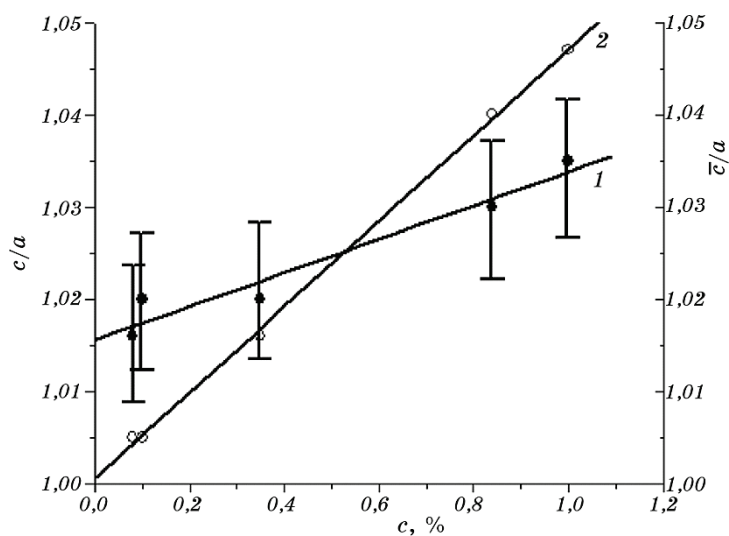


Рис. 6. Зависимости \bar{c}/a (1) и c/a (2) от концентрации углерода в мартенсите.

Fig. 6. Dependences of \bar{c}/a (1) and c/a (2) on concentration of carbon in martensite.

сита. Однако появление дублетов может быть обусловлено не образованием тетрагональной структуры, а, как было показано выше, некоторыми другими причинами. Следует также отметить, что во всех работах [1–16] отмечают большую ширину линий мартенсита.

В ГЦК γ -фазе углеродистой стали атом углерода расположен в центре решетки. При мартенситной перестройке в стали, как и в α -железе, из ГЦК-решетки образуется ОЦК-решетка. Атом С в этой решетке может быть расположен на одном из ребер a , b или c (вдоль направлений $[100]$, $[010]$ или $[001]$), по сути не изменяя тип решетки. Она остается ОЦК, но с одним искаженным ребром. Такую решетку никак нельзя назвать тетрагональной. Хорошо известны только два типа тетрагональных решеток: простая тетрагональная, у которой $a = b \neq c$, или объемоцентрированная тетрагональная с таким же соотношением параметров, но в центре содержащая еще один атом.

В решетке с одним искаженным ребром имеется два атома Fe и один атом С на этом ребре. Даже при максимальной концентрации углерода в стали (1,7% масс. $\approx 7,6$ ат.%) атомы С содержатся не в каждой ОЦК-решетке мартенсита стали. При этой концентрации углерода только примерно в каждой шестой решетке имеется атом С на одном ребре, а при меньшем содержании С еще реже. Поэтому рентгенографически кристаллическая структура мартенсита при неупорядоченным расположении атомов углерода (на любом из ребер a , b , c решетки) отображается как кубическая, но с уширенными дифракционными линиями, поскольку ребра, на которых расположен атом С, все же изменяются и есть некоторый набор измененных ребер и, соответственно, межплоскостных расстояний.

В случае упорядоченного расположения атомов углерода только на ребрах c они увеличиваются до 0,387 нм. Другие ребра в этой решетке и в близлежащих решетках также увеличиваются, но в меньшей степени. Однако решетки, образовавшиеся при внедрении атомов С на некоторые ребра c , нельзя назвать тетрагональными, поскольку только у некоторых, соответственно концентрации углерода, искажается (увеличивается) одно ребро. Остальные ребра, хотя и изменяются, но в меньшей степени. Полученную структуру можно представить в виде блоков, каждый из которых состоит из 4-х искаженных ОЦК-решеток (рис. 5), вокруг которого расположены другие ОЦК-решетки, также с измененными на разную величину ребрами c . В результате образуется некоторая периодическая структура, состоящая из измененных ОЦК-решеток, у каждой из которых ребра c имеют разную величину. И поскольку атомы углерода расположены упорядочено и периодически (но только на ребрах c) появляются «наборы» ребер с разной величины, количество которых будет различно. Каждому набору осей с одинакового размера будет соответствовать свое межплоскостное расстояние и свое

отражение на дифрактограмме (на своем угле). Поскольку имеются и не измененные ребра c , это и приведет к появлению дублетного расщепления (поскольку имеется и отражение от плоскостей с неизменным межплоскостным расстоянием, соответствующим ОЦК-решетке), а «набор» межплоскостных расстояний приводит и к уширению линий.

7. ВЫВОДЫ

1. В углеродистых сталях тетрагональность мартенсита отсутствует. Дублетное расщепление линий на дифрактограммах не отображает тетрагональность мартенсита. Расщепление обусловлено появлением «набора» межплоскостных расстояний при упорядоченном расположении атомов углерода на некоторых ребрах c и изменением соседних ребер c на разную величину.

2. Реальную кристаллическую структуру мартенсита углеродистых сталей можно характеризовать как псевдотетрагональную в случае упорядоченного расположения атомов углерода на ребрах c и как псевдокубическую при неупорядоченном расположении углеродных атомов.

3. Образование псевдотетрагональной структуры обусловлено периодическими искажениями c -ребер, вызванными расположенными на них атомами углерода и соответствующими изменениями соседних c ребер. Такие искажения достаточно хорошо описываются среднеквадратичными смещениями атомов Fe из положений равновесия, вызванными периодическими внедрениями атомов C на ребра с ОЦК-решеток мартенсита.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. W. L. Fink and E. D. Campbell, *Trans. Am. Soc. Steel Treat.*, **9**, No. 6: 717 (1926).
2. Г. В. Курдюмов, Н. Я. Селяков, Н. Т. Гудцов, *Журнал прикладной физики*, **4**, вып. 2: 51 (1927).
3. E. Öhman, *Nature*, **127**, Iss. 4: 270 (1931).
4. K. Honda and Z. Nishiyama, *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, **21**, Ser. 1: 299 (1932).
5. G. V. Kurdjumov, *J. Iron Steel Inst.*, **195**, No. 1: 26 (1960).
6. G. V. Kurdjumov and A. G. Khachaturyan, *Acta Metallurg.*, **23**, Iss. 9: 1077 (1975).
7. G. V. Kurdjumov and A. G. Khachaturyan, *Metallurg. Trans.*, **3**, Iss. 5: 1069 (1972).
8. Y. Lu, H. Yu, and R. D. Sisson Jr., *Mater. Sci. Eng. A*, **700**, Iss. 5: 592 (2017).
9. Э. Э. Каминский, М. Д. Перкас, *Проблемы металловедения и физики металлов: Сб. ЦНИИЧМ* (Москва: Металлургия: 1949), с. 211.
10. K. Honda, *Archiv Eisenhüttenw.*, **1**, Iss. 8: 527 (1928).

11. Л. И. Лысак, Я. Н. Вовк, *Физ. мет. металловед.*, **20**, № 3: 540 (1965).
12. Ю. Л. Альшевский, Г. В. Курдюмов, *Физ. мет. металловед.*, **25**, № 1: 172 (1968).
13. L. Cheng, A. Böttger, Th. H. de Keijser, and E. L. Mittemeijer, *Scr. Metallurg. et Materialia*, **24**, Iss. 3: 509 (1990).
14. O. D. Sherby, J. Wadsworth, D. R. Lesuer, and C. K. Syn, *Metallurg. Trans.*, **49**, Iss. 9: 2016 (2008).
15. Ю. Л. Альшевский, *Физ. мет. металловед.*, **27**, № 4: 716 (1969).
16. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (Москва: Наука: 1974).
17. V. A. Lobodyuk, Yu. Ya. Meshkov, and E. V. Pereloma, *Metallurg. and Mater. Trans.*, **50**, Iss. 1: 97 (2019).
18. В. А. Лободюк, Ю. Я. Мешков, *Металлофиз. новейшие технол.*, **39**, № 9: 1281 (2017).
19. C. Zener, *Trans. AIME*, **167**, No. 3: 550 (1946).
20. В. К. Крицкая, В. А. Ильина, *ДАН СССР*, **185**, № 6: 1273 (1969).
21. В. К. Крицкая, *Несовершенства кристаллического строения и мартенситные превращения* (Москва: Наука: 1972), с. 94.
22. М. П. Арбузов, *ДАН СССР*, **74**, № 6: 1085 (1950).
23. В. И. Изотов, Л. М. Утевский, *Физ. мет. металловед.*, **25**, № 1: 98 (1968).
24. E. Bain, *Trans. AIME*, **70**, No. 1: 25 (1924).
25. В. А. Ильина, В. К. Крицкая, Г. В. Курдюмов, *ДАН СССР*, **85**, № 1: 997 (1952).
26. H. Lipson and A. M. B. Parker, *J. Iron and Steel Inst.*, **149**, No. 1: 123 (1944).
27. М. П. Арбузов, Л. И. Лысак, Е. Г. Нестеренко, *ДАН СССР*, **90**, № 3: 373 (1953).

REFERENCES

1. W. L. Fink and E. D. Campbell, *Trans. Am. Soc. Steel Treat.*, **9**, No. 6: 717 (1926).
2. G. V. Kurdjumov, N. Ya. Selyakov, and N. T. Gudtsov, *Zhurnal Prikladnoy Fiziki*, **4**, Iss. 2: 51 (1927) (in Russian).
3. E. Önnman, *Nature*, **127**, Iss. 4: 270 (1931).
4. K. Honda and Z. Nishiyama, *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, **21**, Ser. 1: 299 (1932).
5. G. V. Kurdjumov, *J. Iron Steel Inst.*, **195**, No. 1: 26 (1960).
6. G. V. Kurdjumov and A. G. Khachaturyan, *Acta Metallurg.*, **23**, Iss. 9: 1077 (1975).
7. G. V. Kurdjumov and A. G. Khachaturyan, *Metallurg. Trans.*, **3**, Iss. 5: 1069 (1972).
8. Y. Lu, H. Yu, and R. D. Sisson Jr., *Mater. Sci. Eng. A*, **700**, Iss. 5: 592 (2017).
9. E. E. Kaminskiy and M. D. Perkas, *Problemy Metallovedeniya i Fiziki Metallov: Sb. TsNIICHM* [Problems of Metal Science and Metal Physics] (Moscow: Metallurgiya: 1949), p. 211 (in Russian).
10. K. Honda, *Archiv Eisenhuttenw.*, **1**, Iss. 8: 527 (1928).
11. L. I. Lysak and Ya. N. Vovk, *Fiz. Met. Metalloved.*, **20**, No. 3: 540 (1965) (in Russian).
12. Yu. L. Al'shevskiy and G. V. Kurdjumov, *Fiz. Met. Metalloved.*, **25**, No. 1: 172

- (1968) (in Russian).
13. L. Cheng, A. Böttger, Th. H. de Keijser, and E. L. Mittemeijer, *Scr. Metallurg. et Materialia*, **24**, Iss. 3: 509 (1990).
 14. O. D. Sherby, J. Wadsworth, D. R. Lesuer, and C. K. Syn, *Metallurg. Trans.*, **49**, Iss. 9: 2016 (2008).
 15. Yu. L. Al'shevskiy, *Fiz. Met. Metalloved.*, **27**, No. 4: 716 (1969) (in Russian).
 16. A. G. Khachaturyan, *Teoriya Fazovykh Prevrashcheniy i Struktura Tverdykh Rastvorov* [Theory of Phase Transformations and the Structure of Solid Solutions] (Moscow: Nauka: 1974) (in Russian).
 17. V. A. Lobodyuk, Yu. Ya. Meshkov, and E. V. Pereloma, *Metallurg. and Mater. Trans.*, **50**, Iss. 1: 97 (2019).
 18. V. A. Lobodyuk and Yu. Ya. Meshkov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 9: 1281 (2017) (in Russian).
 19. C. Zener, *Trans. AIME*, **167**, No. 3: 550 (1946).
 20. V. K. Kritskaya and V. A. Il'ina, *DAN SSSR*, **185**, No. 6: 1273 (1969) (in Russian).
 21. V. K. Kritskaya, *Nesovershenstva Kristallicheskogo Stroeniya i Martensitnye Prevrashcheniya* [Crystal Imperfections and Martensitic Transformations] (Moscow: Nauka: 1972), p. 94 (in Russian).
 22. M. P. Arbuzov, *DAN SSSR*, **74**, No. 6: 1085 (1950) (in Russian).
 23. V. I. Izotov and L. M. Utevskiy, *Fiz. Met. Metalloved.*, **25**, No. 1: 98 (1968) (in Russian).
 24. E. Bain, *Trans. AIME*, **70**, No. 1: 25 (1924).
 25. V. A. Il'ina, V. K. Kritskaya, and G. V. Kurdyumov, *DAN SSSR*, **85**, No. 1: 997 (1952) (in Russian).
 26. H. Lipson and A. M. B. Parker, *J. Iron and Steel Inst.*, **149**, No. 1: 123 (1944).
 27. M. P. Arbuzov, L. I. Lysak, and E. G. Nesterenko, *DAN SSSR*, **90**, No. 3: 373 (1953).