

ARTICLES UNDER DISCUSSION

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

Ще раз про природу утворення мартенситу в залізі та сталях

I. М. Лаптев, О. О. Пархоменко

*Національний науковий центр
«Харківський фізико-технічний інститут» НАН України,
вул. Академічна, 1,
61108 Харків, Україна*

З позицій методу фазових діаграм мартенситних перетворень (ФДМП) проведено аналіз літературних даних, отриманих експериментально і теоретично при вивченні мартенситних перетворень в вуглецевих сталях, починаючи з 20-х років минулого століття і закінчуючи сучасними роботами. Відповідно до ФДМП, не можна розглядати поліморфні фазові перетворення (в тому числі і мартенситні) без урахування участі в них вакансій. Саме вакансії є сполучною ланкою, яка об'єднує в єдине ціле об'єм, деформації та напруги. Зіставлення відомих даних про зміни параметрів кристалічних ґратниць аустеніту, фериту і мартенситу дозволило зробити висновок про те, що при утворенні мартенситного кристала Карбон просто зміщується у всіх комірках вздовж ребра, сприятливо орієнтованого щодо чинного градієнта гартівних напружень. При цьому тетрагональність мартенситу у вуглецевих сталях визначає не Карбон, а комплекси «вакансія–Карбон», що виникають в результаті, наприклад, гарту. Запропоновано схему визначення хвиль концентраційних неоднорідностей у вуглецевих сталях. Побудовано залежності $\Delta T = M_s - M_f$ від концентрації Карбону. На основі цих побудов показано, що в мартенситі не може міститися Карбону більше 1% ваг. Метод ФДМП дозволяє розділити процес утворення мартенситу на два етапи. Перший етап — утворення пружного «аустенітного» мартенситу (γ' -фаза) зсувом в процесі охолодження. Деформація кристала здійснюється до тих пір, поки γ' -фаза залишається стій-

Corresponding author: Igor Mykolayovych Laptev
E-mail: laptev43@gmail.com

*National Science Center 'Kharkiv Institute of Physics and Technology', N.A.S. of Ukraine,
1 Akademichna Str., UA-61108 Kharkiv, Ukraine*

Citation: I. M. Laptev and O. O. Parkhomenko, Once Again about the Nature of Martensite Formation in Iron and Steels, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 11: 1583–1599 (2020) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.42.11.1583](https://doi.org/10.15407/mfint.42.11.1583).

кою. Другий етап — втрата стійкості, виокремлення кристала і перетворення його в «феритний» (α' -фаза) мартенсит. Другий етап є квантово механічним явищем, оскільки процес обумовлено зміною міжатомних зв'язків. Процес протікає миттєво, чистим зсувом і при незмінній температурі.

Ключові слова: кристалічна структура, фазові перетворення, мартенсит, вуглецева сталь, тетрагональність, вакансії, напруження.

From the standpoint of the method of phase diagrams of martensitic transformations (PDMF), an analysis of the literature data, obtained experimentally and theoretically in the study of martensitic transformations in carbon steels, is performed starting from the 20s of the last century and ending with modern works. In accordance with the PDMF, it is impossible to consider polymorphic phase transformations (including martensitic ones) without taking into account the participation of vacancies in them. Just vacancies are the connecting link that unites volume, deformations, and stresses into a single whole. A comparison of the known data on the changes in the crystal lattice parameters of austenite, ferrite, and martensite allow us to conclude that, during the formation of a martensitic crystal, carbon simply shifts in all cells along the edge of the quenching stress that is favourably oriented relative to the current gradient. In this case, the tetragonality of martensite in carbon steels is determined not by carbon, but by vacancy-carbon complexes, which arise as a result of, for example, quenching. A scheme for determining the waves of concentration inhomogeneities in carbon steels is proposed, which made it possible to construct the dependence of the temperatures of martensitic transformations (M_s and M_f) on the carbon concentration. Based on these constructions, it was shown that martensite cannot contain carbon more than 1% wt. The PDMF method allows dividing the process of martensite formation into two stages. The first stage is the formation of elastic 'austenitic' martensite (γ' -phase) by shear during cooling. The crystal is deformed until the γ' -phase remains stable. The second stage is the loss of stability, the isolation of the crystal and its transformation into a 'ferritic' (α' -phase) martensite. The second stage is a quantum mechanical phenomenon, since the process is caused by a change in interatomic bonds. The process proceeds instantly, with a simply shift and at a constant temperature.

Key words: crystal structure, phase transformation, martensite, carbon steel, tetragonality, vacancies, stress.

(Отримано 24 липня 2020 р.)

1. ВСТУП

Поліморфні фазові перетворення відіграють важливу роль у створенні та релаксації внутрішньої напруги в конструкційних сталях і стопах на основі заліза. Ця напруга обумовлена об'ємними невідповідностями фаз, що утворюються, і матриці. Особливе місце в цих процесах належить мартенситним перетворенням, природа яких,

не дивлячись на майже вікову історію досліджень, залишається до кінця не вивченою. Відомо, що утворення мартенситу в процесі загартування або деформації нерозривно пов'язане з утворенням вакансій, але чомусь дослідники ігнорують їх існування при поясненні природи перетворення. На нашу думку цей факт — головна причина, того що і досі теорія мартенситних перетворень не побудована. Адже вакансії — це і об'ємні деформації, і напруга, обумовлена цими деформаціями. Мартенсит — це об'ємно-центрована тетрагональна структура (ОЦТ), яку можливо створити у ГЦК- або ОЦК-структурі простим зсувом в пружній області деформацій. Подібні деформації, з утворенням тетрагональних спотворень в ГЦК- або ОЦК-кристалах, виникають не лише під дією механічної або термічної напруги, але і, наприклад, при утворенні різних зон передвиділень в легованих сталях і сплавах. Про те, що головною причиною утворення мартенситу є напруга, свого часу вказував С. С. Штейнберг у своїй «релаксаційній моделі» [1]. Подібні погляди, щодо природи мартенситоутворення, висловлював А. П. Гуляєв [2], а з наших сучасників — С. П. Ошкадьоров [3]. Метою ж цієї роботи, є розвиток нових уявлень про природу утворення кристалів мартенситу під дією пружної напруги у залізі та вуглецевих сталях.

2. РОЗТАШУВАННЯ КАРБОНУ В МАРТЕНСИТІ

Вже давно відкриті мартенсити в різних металах і стопах. Ми навіть розділяємо їх на мартенсити «впровадження» та мартенсити «заміщення» [4]. Проте, як звикли, так і продовжуємо вважати, що у вуглецевих сталях за утворення мартенситу відповідає Карбон [5] (не дивлячись на те, що питання про розташування Карбону в ґратницях мартенситу досі залишається відкритим [6]). Уявлення про мартенсит пов'язані з питанням впорядкування Карбону. Ми звикли вважати, що при загартуванні аустеніту Карбон змінює своє положення, і в мартенситі він виявляється розташованим у центрі певним чином орієнтованого ребра «с» ОЦТ-комірки. Щоб виконувалася ця вимога в стопі Fe-C повинен існувати далекий порядок, а отже, і стехіометрія твердого розчину. Зрозуміло, що при хаотичному розподілі Карбону стехіометрія в стопі відсутня. Тоді про який далекий порядок йде мова? Те і інше виникає тільки в карбідах при концентраціях Карбону, що значно перевершують його розчинність в мартенситі.

Розглянемо ситуацію з позицій ближнього порядку. Розчинений в аустеніті Карбон розташовується в центрі октаедра, через центр якого одночасно проходять усі три ребра ГЦК-комірки. Більше того, в усіх трьох структурах (аустеніт, ферит і мартенсит) центр октаедру належатиме центрам трьох ребр відповідної структури, а співвідношення діагоналей октаедрів змінюватиметься в тих же

пропорціях, що і тетрагональність у ОЦК- і ГЦК-ґратницях, що деформуються через ОЦТ-стан (від 1 до 1,4142). З цього виходить, що за відсутності далекого порядку Карбону не потрібно «перескакувати» з центру одного ребра кристалічної комірки в центр іншого для утворення ОЦТ-структури.

Аналіз експериментальних даних щодо зміни параметрів ґратниць фериту, аустеніту і мартенситу [2], а також об'ємів елементарних комірок цих структур, які представлені в табл. 1, дозволяє зробити дуже важливий висновок щодо розташування Карбону.

З таблиці 1 виходить, що параметр «с» прямо пропорційно збільшується із зростанням вмісту Карбону в мартенситі. У той же час, параметр «а» мартенситу слабо залежить від вмісту Карбону і зменшується від 2,861 Å у фериті до 2,843 Å в мартенситі з 1,6% С, і з подальшим підвищенням концентрації Карбону взагалі залишається незмінним. Інакше кажучи, пряма пропорційність зі зміною вмісту Карбону для параметра «а», як це прийнято вважати [7–11], не дотримується. І це природно, якщо прийняти, що Карбон в ОЦТ-комірці мартенситу розташовується не в центрі октаедра (у цьому положенні він би змінив параметр «а» тільки один раз), а в піраміді

ТАБЛИЦЯ 1. Зміни параметрів кристалічних комірок фериту (a_m , при $C_c = 0$), мартенситу (a_m і c_m), аустеніту (a_γ), їх об'ємів (V_α, V_m, V_γ), тетрагональності (c/a), об'єму фазової невідповідності (ΔV) і його відносна зміна $\Delta V/V_m$, залежно від вмісту Карбону (C_c) в залізі (за даними монографії [2]).

TABLE 1. Changes in the crystal lattice parameters of ferrite (a_m , at $C_c = 0$), martensite (a_m and c_m), austenite (a_γ), their volumes (V_α, V_m, V_γ), tetragonality (c/a), phase mismatch volume (ΔV) and its relative change $\Delta V/V_m$ depending on the carbon content (C_c) in iron (according to the monograph [2]).

C_c , %ваг.	a_γ , Å	$0,5V_\gamma$, Å ³	a_m , Å	c_m , Å	V_m , Å ³	c/a	$\Delta V = V_m -$ $-0,5V_\gamma$, Å ³	$\Delta V/V_m$, %
0,0	3,546	22,310	2,860	2,860	23,40	1,000	1,090	4,65
0,2	3,555	22,483	2,857	2,882	23,55	1,009	1,070	4,54
0,4	3,564	22,656	2,853	2,909	23,68	1,018	1,024	4,32
0,6	3,573	22,829	2,851	2,931	23,83	1,027	1,010	4,24
0,8	3,582	23,002	2,849	2,957	24,01	1,036	1,008	4,20
1,0	3,591	23,175	2,847	2,982	24,19	1,045	1,015	4,20
1,2	3,600	23,328	2,845	3,002	24,30	1,054	0,980	4,16
1,4	3,609	23,521	2,844	3,03	24,52	1,063	0,999	4,07
1,6	3,618	23,694	2,843	3,053	24,70	1,072	1,006	4,07
1,8	3,627	23,867	2,843	3,075	24,88	1,081	1,013	4,07
Середнє значення							1,0215	

(див. рис. 1 і 2). Тільки у такому разі, із зростанням параметра «с» вплив Карбону на параметр «а» зменшуватиметься, а сама відстань «а» скорочуватиметься. Власне це і є деформація Бейна. У такому разі, процес впорядкування при утворенні мартенситу полягає в тому, що хаотично розподілений в аустеніті по октаедрах Карбон зміщується і займає однаково орієнтовані піраміди в октаедричних положеннях. Мабуть, саме ці положення (1/3 висоти піраміди) визначаються як «тяжи» на електронограмах в сталях і стопах, які виявляються в так званих «прекурсорних» або передмартенситних станах [5].

Щоб Карбон виявився зміщеним в піраміду на нього повинні діяти виштовхуючі сили, які або були б постійні, або зростали б із збільшенням вмісту Карбону. Тоді, в першому випадку, реалізувалася б модель «універсальної тетрагональності», що обумовлена тільки впровадженням Карбоном, подібна до тієї, яку пропонують автори робіт [6, 12 і 17]. У цій моделі, експериментально вимірювана тетрагональність мартенситу, є усередненою за об'ємом величиною від єдиної «універсальної» тетрагональності, утвореної атомом Карбону, який впроваджено у центр октаедру. У другому випадку, тетрагональність — це усереднена величина по спектру різних значень, обумовлених різним вмістом і розташуванням Карбону у комірці заліза, а точніше — у піраміді (рис. 1) [13].

Ці уявлення і наявні експериментальні дані дозволяють легко розрахувати ту тетрагональність мартенситу, яка може бути обумовленою тільки впровадженням Карбоном. Виконуючи розрахунки, для першого випадку, ми замість сили, що виштовхує Карбон з

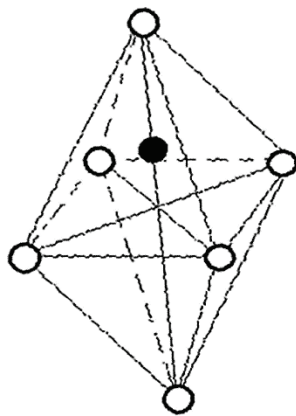


Рис. 1. Найбільш імовірне положення Карбону у октаедричній порі комірки заліза (чорний символ — Карбон, світлі — атоми Феруму).

Fig. 1. The most probable position of carbon in the octahedral pore of iron (black circle—carbon, white circles—iron atoms).

центру октаедра, використали діаметр атома Феруму, рівний параметру його ОЦК-ґратниці (рис. 2). При концентрації Карбону в залізі в 1,6% параметр « a » в ОЦТ-ґратниці мартенситу — 2,843 Å, радіус атому Карбону — 0,71 Å, так що зміщення атома Карбону складає 0,839 Å. Сума $2,843 + 0,839 = 3,682$ Å дорівнює параметру « c », а відношення $c/a = 1,2951$ визначить тетрагональність однієї комірки, з одним атомом Карбону.

Карбон має обмежену розчинність в залізі. В аустеніті при 1148°C його вміст не може бути більший за 2,14% ваг. При загартуванні, навіть з максимальним вмістом його у твердому розчині, він не заповнює усі октаедричні порожнечі і, за нашими оцінками, вплив одного впровадженого атома Карбону поширюється приблизно на чотири–шість найближчих комірок. Вважаючи, що атом Карбону знаходиться на спільній для чотирьох комірок осі « c », ми можемо також розрахувати усереднене значення тетрагональності, наприклад, для утримання Карбону (1,6% ваг.): $(1,2951 \times 1 + 11 \times 3) / 4 = 1,0738$, що знаходиться в хорошій відповідності зі значенням, визначеним експериментально (1,072 — див. табл. 1).

Оцінюючи параметр « c » ми не враховували стискаючого впливу навколишньої матриці, що, безумовно, його зменшуватиме. Проте і без урахування цієї деформації, прості обчислення показують, наскільки точно запропонована модель визначає положення атому

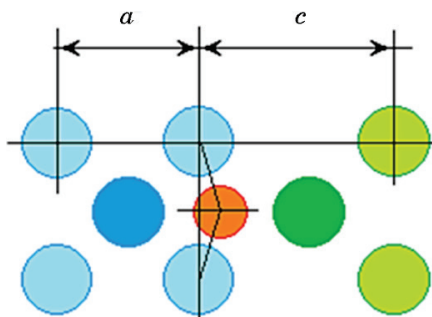


Рис. 2. Формування ОЦТ-структури в ОЦК-ґратниці заліза. Показано зміщення атома Карбону (маленьке помаранчеве коло) в октаедричній порі ґратниці заліза. Площина малюнка відповідає площині (100) ОЦК-структури. Темні (синє і зелене кола) атоми Феруму відповідають центральним атомам ОЦК- і ОЦТ-ґратниці і, отже, розташовані над базисом. У одній з ними площині знаходиться і Карбон.

Fig. 2. Formation of the b.c.t. structure in the b.c.c. iron. Shown is the displacement of the carbon atom (small orange circle) in the octahedral pore of the iron cell. The plane of the figure corresponds to the (100) plane of the b.c.c. structure. The dark (blue and green) iron atoms correspond to the central atoms of the b.c.c. and b.c.t. cells and, therefore, are located above the basis. Carbon is also in the same plane.

Карбона у ґратниці мартенситу. Проте все не так просто. По суті, для розрахунків ми довільно ввели діаметр атома Феруму. Тому збіг розрахункового значення тетрагональності із експериментально визначеним у стопі із заданою концентрацією Карбону може бути і випадковим.

Насправді, не Карбон визначає тетрагональність мартенситу, як це прийнято вважати. Вона визначається рівнем термічної напруги (тобто вакансіями), що виникає в процесі загартування, а положення Карбону в ОЦТ-ґратниці заліза залежить від рівня залишкової (після виокремлення кристала) напруги. Реально діаметр атома Феруму трохи більше 2 \AA . Такого ж розміру досягає і міжатомна відстань по діагоналі в центральній площині октаедра. Це означає, що атом Карбону (діаметр $1,4 \text{ \AA}$) здатний вільно розміститися в центрі октаедричного міжвузля. В аустеніті (температура, від якої ведеться загартування, вище 900°C) він дійсно розташовується в центрі октаедра. Але в процесі загартування в структурі виникають градієнти термічної напруги, яка, з одного боку, породжує тетрагональні спотворення ґратниці [13], а з іншого, примушує Карбон зміщуватися у напрямку дії градієнту розтягування (у бік вакансії, утворюючи комплекс «C–V»), займаючи визначені положення у піраміді.

Із зростанням вмісту Карбону в залізі, напруги, необхідні для його колективного зміщення зростають. Це веде, з одного боку, до пригнічення процесу утворення мартенситу та зростання маси залишкового аустеніту, а з іншого — до збільшення відношення c/a . Карбон — елемент, що утворює аустеніт. Це означає, що знаходячись в аустеніті в центрі октаедричного міжвузля (ОМ), він прагне зберігати своє положення в процесі загартування аж до моменту виокремлення кристалу. І тільки в результаті перебудови структури у мить виокремлення (перехід спотворених ГЦК-ґратниць в спотворену ОЦК або ОЦТ), Карбон змінює своє положення, зміщуючись уздовж ребра, в центрі якого він знаходився, у напрямі діючого градієнта напруги. У такому положенні Карбон утримується залишковою гартівною напругою. Тому процес перетворення мартенситу в α -ферит (ОЦК-структура) вимагає певної енергії активації, величина якої зростає із зростанням вмісту Карбону в залізі.

Пропонована модель (рис. 1 і 2) дозволила правильно визначити положення атому Карбону у комірці заліза і стверджувати тепер, що ніякого універсального значення тетрагональності Карбон в залізі не створює. Просто в процесі загартування, із зростанням його вмісту, зростає термічна напруга (чим вище концентрація Карбону, тим більший опір він чинить мартенситному перетворенню, тому температура початку утворення мартенситу знижується), що призводить до зростання тетрагональності системи «залізо–Карбон–вакансії» і великих зміщень Карбону уздовж осі «с». Як видно з табл. 1, Карбон у кристалі мартенситу, що виокремився, здатний

підтримувати усереднену тетрагональність близько 1,081 при концентрації його у залізі близько 1,8% ваг.

3. РОЛЬ ВАКАНСІЙ У ТЕТРАГОНАЛЬНІСТІ МАРТЕНСИТУ

Таким чином, одержані результати змінюють уявлення як про місце розташування Карбону в ОЦТ-комірці заліза, так і про його роль у створенні мартенситу в сталях. Із таблиці 1 виходить ще один дивовижний факт: не дивлячись на те, що із зростанням вмісту Карбону в твердому розчині і, при цьому, зростанням, як фазового об'єму аустеніту, так і мартенситу, різниця цих об'ємів (об'єм фазової невідповідності) залишається, практично, постійною. Оскільки експериментальні дані отримані на загартованих сталях, то не викликає сумнівів, що «об'єм фазової невідповідності» ніяк не пов'язаний з Карбоном, а обумовлений тільки вакансіями.

Відомо, що загартування чистого заліза (вміст Карбону 0,0015% ваг.) призводить до утворення мартенситу, маса якого збільшується із зростанням швидкості загартування, і може сягати 100% [14]. Без сумніву, при такому низькому вмісті Карбону, він не може впливати на утворення тетрагональності (якби він був відповідальним за її значення) в усьому об'ємі гартованого кристалу. Єдиний «елемент» здатний породити тетрагональність в об'ємі — вакансії. Метод ФДМП дозволяє оцінити «вакансійний» внесок у тетрагональність, що може виникати в чистому залізі, наприклад, при різних швидкостях загартування. Залежно від температури початку утворення мартенситу M_s , тетрагональність мартенситу, що виокремився, може змінюватися в межах від 1 до 1,015 (рис. 5). З цього так само виходить, що тетрагональність мартенситу в сталях, що не містять Карбон, є функцією тільки вакансій. Саме тому «об'єм фазової невідповідності» не змінюється зі зміною концентрації Карбону (за умов постійної швидкості охолодження).

Будь-який дефект кристалічної ґратниці, що обумовлює появу поля внутрішніх деформацій із симетрією відмінною від симетрії ґратниці, є джерелом внутрішнього тертя. Тому метод внутрішнього тертя є ефективним методом ідентифікації тетрагональності. Якщо слідувати [15], поодинокі вакансії не є джерелом внутрішнього тертя, оскільки не порушують симетрії кристалу. Тетрагональні спотворення у ґратниці кристалу можуть створювати комплекси вакансій, починаючи від бівакансій. Дослідження внутрішнього тертя в зразках стопу Fe-Al [16] підданих γ -опроміненню (Co_{60} , енергія γ -квантів близько 1,25 MeV) виявили поряд з вуглецевим піком Снука, додатковий X (чи R) пік, поява якого однозначно пов'язана з утворенням вакансій в стопі.

Щоб зрозуміти, яким чином в даному випадку поодинокі вакансії порушують симетрію кристалу і створюють тетрагональність, досить

уявити, що вакансія не утворюється як точковий дефект, а створює комплекс, наприклад, «Карбон–вакансія», «Алюміній–вакансія» або просто «власний атом–вакансія». Оскільки піки рознесені, а пік Снука точно пов'язаний з Карбоном, то, мабуть, пік X обумовлений утворенням комплексів «Алюміній–вакансія». Геометрично такі комплекси слід представляти як одночасне знаходження поблизу одного вузла і атома, і вакансії, або просто зміщений з вузла атом, що не покинув свою комірку. При цьому вакансія не є точковим дефектом, а є об'ємною деформацією розтягування. Під дією внутрішньої або прикладеної ззовні напруги такі комплекси можуть бути орієнтовані в одному напрямку. Об'єднуючись в конгломерати в хвилях концентраційних неоднорідностей, вони створюватимуть тетрагонально спотворені області кристалу (когерентні зони передвиділень), які по суті є мартенситом.

Зі сказаного вище виходить, що у вуглецевих сталях тетрагональність мартенситу визначається не Карбоном, а комплексами «вакансія–Карбон», що утворюються в результаті загартування.

Прийнято вважати, що в мартенситі може розчинятися до 1,8% ваг. Карбону [2, 17]. Проте, мартенситні перетворення у вуглецевих сталях, що містять вище 0,8% Карбону (вміст Карбону в евтектиці), мають практично однакову температуру закінчення утворення мартенситу ($M_f = -100^\circ\text{C}$). Якщо до концентрації 0,8% вміст Карбону впливав на M_f , то чому раптом при більш високому його вмісті в залізі температура закінчення утворення мартенситу виявляється незалежною від концентрації?

Така поведінка M_f вказує на те, що у мартенситі не може розчинитися Карбону більше 0,8% ваг. Все, що вище за це значення, міститься в залишковому аустеніті. Маса останнього росте із зростанням вмісту Карбону в стопі, починаючи приблизно з 0,4% ваг. Тільки температура перегрівання і швидкість загартування дозволяють дещо збільшити вміст Карбону в мартенситі. Переконатися в справедливості цього висновку можна при аналізі відомої діаграми (рис. 3) залежності M_s і M_f від вмісту Карбону в залізі [2, с. 189]. Якщо через будь-яку точку діаграми провести вертикаль, то вона вкаже температури M_s і M_f при заданому вмісті Карбону в стопі. Горизонтальні лінії, проведені через відмічені точки M_s і M_f на протилежних гілках діаграми, вкажуть нам точки «А» і «В». Ці точки відповідають за мінімальну і максимальну концентрацію Карбону в хвилях концентраційної неоднорідності. Іншими словами, визначають нам ширину спектру неоднорідностей. Вважаючи, що спектр має вигляд подібний до розподілу Гауса, ми схематично відобразили його на рис. 4 в координатах $\Delta T = M_s - M_f$ при різному вмісті Карбону в стопі.

Зрозуміло, що площа під кожною кривою на діаграмі відповідає концентрації Карбону в стопі, а сама крива показує, як ця концентрація розподілена в об'ємі. Крива розподілу, починаючи від 0,2% С,

залишається в області концентрацій, що не перевищують 0,8%. Але вже при 0,4% Карбону «хвіст» розподілу виявляється за відміткою 0,8%. Визначаючи площу під кривою розподілу такою, що виходить за відмітку 0,8 ми можемо визначати масу залишкового аустеніту. Починаючи з відмітки 0,8%, максимум розподілу, зміщуючись у область високих концентрацій, знижується, зменшується маса мартенситу і зростає маса залишкового аустеніту. Таким чином, з аналізу рис. 3 і 4 випливає, що в мартенситі розчиняється Карбону не більше 1%.

Дослідники і досі приділяють велику увагу як «універсальній» тетрагональності, так і природі виникнення так званого кубічного мартенситу [17]. Свого часу Г. В. Курдюмов правильно передбачив, що в чистому залізі, і в залізі з малим вмістом Карбону, внаслідок високої температури перетворення, виникаючий мартенсит встигає перетворитися на α -залізо вже в процесі загартування [18]. Дослідження залежностей температури початку мартенситних перетворень від вмісту Карбону в залізі по петлях гістерезису дозволили нам встановити, що «вакансійний» тетрагон в прекурсорних станах, як в чистому залізі, так і в системі Fe-C, слабо змінюється в температурному інтервалі від 800°C до -100°C. Фазовий мартенситний перехід у чистому залізі здійснюється чистим зсувом, а не під дією найкоротшого вектору напруги, як це ми вважали раніше [19]. Відособлення мартенситного кристалу здійснюється уздовж горизонталі, проведеної з точки «А» до перетину з протилежною гілкою петлі гістерезису. Точка перетину визначає тетрагональність виокремленого мартенситного кристалу. З рисунку 5 видно, що тетрагональність кристалу мартенситу в чистому залізі не перевищує

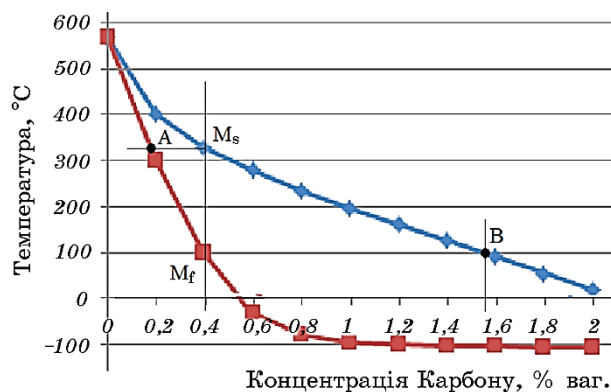


Рис. 3. Схема визначення ширини хвиль концентраційних невідповідностей у вуглецевих сталях.

Fig. 3. Scheme for determining the wavelength of concentration inhomogeneities in carbon steels.

1,015. При високих температурах перетворень разом зі зниженням тетрагональності кристалу, деформується і петля гістерезису, так, що тетрагональність знижується до нульового значення. Так вакансійний мартенсит в чистому залізі перетворюється на кубічну α -фазу.

У вуглецевих сталях з'являється додаткова напруга (вуглецева складова, обумовлена утворенням комплексів «Карбон–вакансії»), яка і визначає «кінцеву» тетрагональність виокремленого мартенситу. Наприклад, для концентрації Карбону 0,6% ваг., силовий вектор буде спрямований з точки «А» в точку перетину концентраційної вертикалі з нижньою гілкою петлі гістерезису (рис. 5). Особливо слід підкреслити, що тетрагональність, якої система набуває в точці «А» (так званий передмартенситний або прекурсорний стан), обумовлена тільки вакансіями (тобто, гартівною напругою). В усьому температурному інтервалі від 900°C і до 0 К вона змінюється від 1,11 до 1,17 (рис. 5).

Раніше ми вже пояснювали, з чим пов'язано утворення переохлодженого аустеніту в сталях і виникнення мартенситу при подальшому їх відігріванні. Процес утворення кристалів мартенситу можна розбити на два етапи: перший етап — утворення пружного зародку мартенситного кристалу в аустеніті (в процесі охолодження) деформацією уздовж верхньої гілки петлі гістерезису, аж до енергетичного екстремуму, в якому система втрачає стабільність (прекурсорний стан); другий етап — втрата стабільності кристалічної ґратниці, яка супроводжується новим зсувом з виокремленням (втратою когерентних зв'язків на границі між аустенітом і мартенситним кристалом) і частковою релаксацією накопиченої напруги

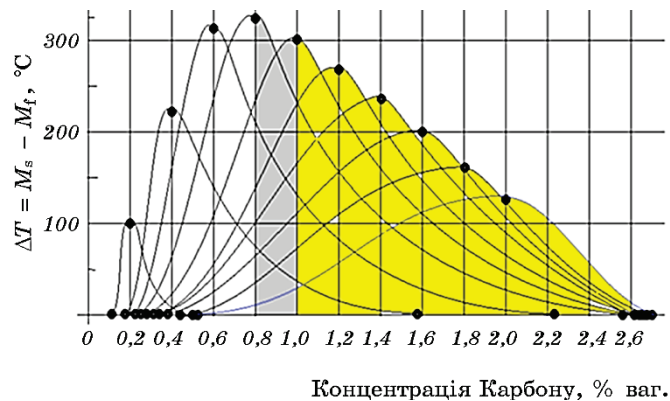


Рис. 4. Схематичне зображення розподілу хвиль концентраційних неоднорідностей в залежності від вмісту Карбону в сталях.

Fig. 4. Schematic representation of the distributions of waves of concentration inhomogeneities depending on the carbon content in steels.

за рахунок поглинання надмірних (прямий перехід) або виділення (зворотний перехід) вакансій, яких не достає в структурі. Другий етап є квантово-механічним явищем, обумовленим зміною міжатомних електронних зв'язків в d - і s -оболонках атомів Феруму в результаті поліморфного ГЦК-, ОЦК-перетворення. При цьому, головним чином, стабільні d^{10} -конфігурації локалізованих електронів, що характерні для ГЦК-структури заліза, перетворюються на стабільні d^5 -конфігурації, характерні для ОЦК-структури [20]. Можна було б очікувати, що Карбон, як sp -елемент, гібридизацією своїх s -електронів сприяє збереженню деякої доли тетрагональності ГЦК-структури. Проте відпал загартованих вуглецевих сталей виключає таку можливість, оскільки призводить не до утворення аустеніту, а до утворення пересиченого твердого розчину α -фериту. Тільки залишкова гартівна напруга та її градієнти, обумовлені утворенням вакансій та їх хвилями концентраційної неоднорідності, дозволяють утримувати Карбон зміщеним з центру ОМ і, разом з цим, тетрагональність мартенситу.

Таким чином, втрата стабільності системи в точці «А» (рис. 5), призводить до перетворення «аустенітного» мартенситу на мартенсит «феритний». У петлі гістерезису цей процес описується як «перескок» (чистим зсувом) точки напруженого стану системи з верхньої «аустенітної» гілки, на гілку «феритну» (нижня гілка).

При вивченні рентгенограм вуглецевих сталей не слід забувати про те, що аустеніт перетворюється на ферит зсувом через мартенситну фазу. Іншими словами, та сама об'ємно-центрована комірка заліза просто міняє форму і об'єм. Зміщення атомів у комірках в результаті повного $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення менше 10° [19]. Зміщення лінії рентгенівського відбиття від однієї і тієї ж кристалографічної площини (112), має бути того ж порядку, оскільки ця площина є спільною для усіх трьох фазових станів. У сталі з малим вмістом Карбону, коли в результаті загартування утворюються тільки мартенсит і ферит, а концентраційний розкид Карбону невеликий, ми можемо спостерігати дублет ліній (112), але не від різних мартенситів, а від мартенситу і фериту. Із зростанням вмісту Карбону в залізі, температура мартенситного перетворення і маса фериту зменшуватимуться. В той же час, ширина і амплітуда лінії від вуглецевого мартенситу зростатимуть, і зміщуватимуться від аустеніту (рис. 4). Врешті-решт, дублет «ферит-мартенсит» зникне. Але тепер поряд з лінією мартенситу повинна з'явитися лінія залишкового аустеніту. Такий дублет якраз і спостерігається в зразках марганцевої сталі після утворення мартенситу за температури -58°C . Але при переохолодженні сталі до -186°C в ній утворюються нові виокремлені кристали, а разом з ними і пружні зародки, мартенситу з більш високим вмістом Карбону. Це призводить до розширення спектру розподілу і зникнення дублету.

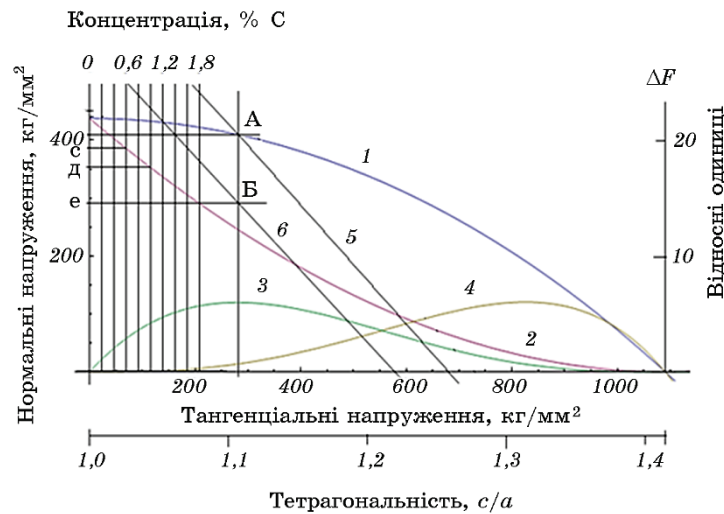


Рис. 5. Приклад діаграми мартенситних фазових перетворень в залізі та вуглецевих сталях. Позначення: 1 і 2 — верхня і нижня гілки петлі гістерезису; 3 і 4 — зміни внутрішньої енергії системи уздовж кожної з гілок петлі; 5 і 6 — ізотерми початку і кінця мартенситних перетворень; точка А відповідає екстремальному значенню зміни енергії уздовж верхньої гілки петлі та екстремальній тетрагональності у цій системі ($\approx 1,11$); точки А і Б визначають положення ізотерм 5 і 6; точки «с», «д» і «е» визначають тетрагональність системи при заданому вмісті Карбону. Виокремлення кристалу здійснюється чистим зсувом. Наприклад, для чистого заліза зсув проходить уздовж горизонталі, що проходить через точку А. Як видно з діаграми, тетрагональність (вакансійна) системи при цьому зменшується від 1,11 до 1,015. Відстань від точок «с», «д» і «е» до горизонталі, проведеної через точку А, визначає приріст напруги мартенситного перетворення, обумовлений вмістом в системі Карбону (вуглецева складова).

Fig. 5. An example of a diagram of martensitic phase transformations in iron and carbon steels. Designations: 1 and 2—upper and lower branches of the hysteresis loop; 3 and 4—changes in the internal energy of the system along each of the branches of the loop; 5 and 6—isotherms of the beginning and end of martensitic transformations; point A corresponds to the extreme value of the energy change along the upper branch of the loop. The tetragonality corresponding to the extremum in this system is ≈ 1.11 ; points A and B determine the position of isotherms 5 and 6; points 'c', 'd', and 'e' determine the tetragonality of the system at a given carbon content in the system. The separation of the crystal is carried out by pure shear. For example, for pure iron, the shift is along the horizontal line passing through point A. As can be seen from the diagram, the tetragonality (vacancy component) of the system decreases from 1.11 to 1.015. The distance from points 'c', 'd' and 'e' to the horizontal drawn through point A determines the increase in martensitic transformation stresses due to the content of carbon in the system (carbon component).

Якщо в чистому залізі і в сталях з малим вмістом Карбону пружні зародки мартенситу не зберігаються внаслідок високих температур їх виникнення (що є проблемою їх пошуку), то за низьких температур, пружні зародки, що виникли, зникають тільки після відігрівання до кімнатної і вищих температур. Пружні зародки у процесі відігрівання зазнають зворотні перетворення. Саме тому, зникаючий в результаті переохолодження дублет рентгенівських ліній, у відігрітих при кімнатній температурі зразках, з'являється знову. Насправді, зародки мартенситу в сталях з малим вмістом Карбону і навіть в чистому залізі існують за кімнатних і навіть вищих температур. Просто ми їх ніколи не зв'язували з мартенситом. Так, прикладом вакансійного тетрагона, можна вважати дислокаційну петлю вакансійного типу. Порушення порядку чергування кристалографічних площин і розтягувальна напруга утворюють в області кристалу над та під петлею спотворення тетрагонів, які по суті і є зародками мартенситу. У стопах та сталях на основі заліза практично усі фазові передвиділення, що мають когерентні границі із матрицею, знаходяться в стані пласкої деформації. Це означає, що в них кристалографічні ґратниці тетрагонально спотворені, а це — мартенсит [20].

І останнє, ширина ліній мартенситу визначається шириною розподілу концентраційних неоднорідностей (рис. 4). Дійсно, рентгенівськими методами ми визначаємо усі параметри, як усереднені величини. Оцінюючи середнє значення тетрагональності мартенситу в залізі з вмістом Карбону, рівним 1% , як половину максимально можливого ($\approx 1,045$, [2]), ми отримуємо $c/a = 1,09$. Це значення знаходиться у хорошій відповідності з механізмом її виникнення і максимальним значенням, отриманим в загартованій сталі із вмістом 1,8% Карбону [2]. Отже, у мартенситі вуглецевих сталей розчиняється не більше 1% ваг. Карбону, що відповідає тетрагональності близько 1,09. Принцип подвоєння поширюється і на усі значення тетрагональності стопів із вмістом Карбону менше 1% ваг.

4. ВИСНОВКИ

Виходячи з позицій методу ФДМП, виконано аналіз відомих літературних даних, отриманих експериментально і теоретично, при вивченні мартенситних перетворень. Аналітичні дослідження дозволяють зробити наступні висновки.

1. Карбон — елемент, що утворює аустеніт, і тому не створює в сталях мартенсит, а пригнічує його виникнення.
2. Загальноприйнята нині схема розташування і перерозподілу Карбону при утворенні мартенситу (центр ребра «с» в ОЦТ-комірці) вимагає існування в кристалах мартенситу далекого порядку і стехіометрії стопу. Цьому суперечать спостережувані хвилі концент-

раційних неоднорідностей і відсутність стехіометрії (хаотичний розподіл атомів Карбону за об'ємом). Деформації параметрів «с» і «а» при різному вмісті Карбону в мартенситі дозволяють припустити, що атом Карбону, який знаходиться в центрі октаедричного міжвузля (ОМ), при утворенні мартенситу просто видавлюється з центру ОМ в одну з його пірамід, сприятливо орієнтовану у напрямі градієнта діючої гартівної напруги. Щоб реалізувалась така схема розподілу Карбону, достатньо існування в стопі ближнього порядку.

3. Тетрагональність мартенситу у вуглецевих сталях визначає не Карбон, а комплекси «вакансія–Карбон», що виникають в результаті, наприклад, загартування.

4. Запропоновано схему визначення хвиль концентраційних неоднорідностей у вуглецевих сталях.

5. Побудовано залежності концентрації Карбону від $\Delta T = M_s - M_f$, та на їх основі показано, що в мартенситі не може міститися Карбону більше 1% ваг.

6. Процес утворення мартенситу слід розділяти на два етапи. Перший етап — утворення пружного «аустенітного» мартенситу (γ' -фаза) зсувом в процесі охолодження. Деформація кристалу здійснюється до тих пір, поки γ' -фаза залишається стабільною. Другий етап — втрата стабільності, виокремлення кристала і перетворення його в «феритний» (α' -фаза) мартенсит. Другий етап — квантово-механічне явище, оскільки процес є обумовленим зміною міжатомних зв'язків. Процес протікає миттєво, чистим зсувом, та за незмінної температури. При цьому відбувається часткова релаксація внутрішньої напруги за рахунок поглинання вакансій α' -фазою та зменшення тетрагональності кристалу до значень пропорційних вмісту Карбону у стопі.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. С. С. Штейнберг, *ЖТФ*, 5, № 2: 362 (1935).
2. А. П. Гуляев, *Металловедение* (Москва: Оборонгиз: 1963).
3. С. П. Ошкадеров, *УФМ*, 12, № 2: 269 (2011).
4. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твёрдых растворов* (Москва: Наука: 1974).
5. Ю. Н. Коваль, В. А. Лободюк, *Деформационные и релаксационные явления при превращениях мартенситного типа* (Киев: Наукова думка: 2010).
6. Ю. Я. Мешков, *Труды международной конференции «Современные проблемы физики металлов и металлических систем»* (Киев: ИМФ им. Г. В. Курдюмова: 2016).
7. Э. Э. Каминский, М. Д. Перкас, *Сборник ЦНИИЧМ «Проблемы металлостроения и физики металлов»* (Москва: Металлургия: 1949), с. 211.
8. М. П. Арбузов, *Сборник научных работ лаборатории металлофизики АН УССР «Вопросы физики металлов и металлостроения»*, № 6 (Киев: Изд-во АН УССР: 1955).

9. Г. В. Курдюмов, *Явления закалки и отпуска стали* (Москва: Металлургия: 1960).
10. Г. В. Курдюмов, Л. М. Утевский, Р. И. Энтин, *Превращения в железе и стали* (Москва: Наука: 1977).
11. Г. В. Курдюмов, Л. И. Лысак, *ЖТФ*, **19**: 525 (1949).
12. В. А. Лободюк, Ю. Я. Мешков, *Металлофиз. новейшие технол.*, **39**, № 9: 1281 (2017).
13. И. Н. Лаптев, А. А. Пархоменко, *East European Journal of Physics*, **4**, № 3: 92 (2017).
14. О. П. Морозов, Д. А. Мирзаев, М. М. Штейберг, *ФММ*, **32**, № 6: 1290(1971).
15. А. Дамаск, Дж. Динс, *Точечные дефекты в металлах* (Москва: Мир: 1966).
16. N. Ya. Rokhmanov, I. N. Laptev, I. P. Onishenko, and O. O. Parkhomenko, *Functional Materials*, **13**, No. 2: 255 (2006).
17. В. А. Лободюк, Ю. Я. Мешков, *Металлофиз. новейшие технол.*, **42**, № 1: 123 (2020).
18. G. V. Kurdyumov and A. G. Khachaturyan, *Acta Metallurg.*, **23**, Iss. 9: 1077 (1975).
19. И. Н. Лаптев, А. А. Пархоменко, *УФМ*, **11**, вып. 1: 19(2010).
20. І. М. Лаптев, О. О. Пархоменко, *Вакансії, мартенситні перетворення і ресурс ядерних реакторів* (Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна: 2018).

REFERENCES

1. M. M. Steinberg, *J. Tekhn. Fiz.*, **5**, No. 2:362 (1935) (in Russian).
2. A. P. Guliaev, *Metallovedenie* [Metal Science] (Moscow: Oborongiz: 1963) (in Russian).
3. S. P. Oshkaderov, *Uspehi Fiziki Metallov*, **12**: 269 (2011) (in Russian).
4. A. G. Khachaturian, *Teoriya Fazovykh Prevrashcheniy i Struktura Tverdykh Rastvorov* [The Theory of the Phase Transformation and Solid Solution Structure] (Moscow: Nauka: 1974) (in Russian).
5. Yu. N. Koval and V. A. Lobodyuk, *Deformatsionnye i Relaksatsionnye Yavleniya pri Prevrashcheniyakh Martensitnogo Tipa* [The Deformation and Relaxation Phenomena under Martensitic Transformation] (Kyiv: Naukova Dumka: 2010) (in Russian).
6. Yu. J. Meshkov, *Proc. of Int. Conf. 'The Modern Problems of the Metal Physics and Metallic Systems' (May 25–27, 2016)* (Kyiv: IMF N.A.S.U.: 2016) (in Russian).
7. E. E. Kaminskiy and M. D. Perkas, *Problemy Metallovedeniya i Fiziki Metallov* [The Metal Science and Physics of Metal Problems] (Moscow: Metallurgy: 1949), p. 211 (in Russian).
8. M. P. Arbuzov, *Sbornik Nauchnykh Rabot Laboratorii Metallofiziki AN USSR 'Voprosy Fiziki Metallov i Metallovedeniya'*, No. 6 (Kyiv: N.A.S.U.: 1955) (in Russian).
9. G. V. Kurdyumov, *Yavleniya Zakalki i Otpuska Stali* [The Quenching and Aging of Steel Phenomena] (Moscow: Metallurgiya: 1960) (in Russian).
10. G. V. Kurdyumov, L. M. Utevsky, and R. I. Entin, *Prevrashcheniya v Zheleze i Stali* [Transformations into Iron and Steels] (Moscow: Nauka: 1977) (in Russian).

11. G. V. Kurdyumov and L. I. Lisak, *J. Techn. Fiz.*, **19**, No. 2: 525(1949) (in Russian).
12. V. A. Lobodyuk and Yu. J. Meshkov, *Metallofiz. Noveishie Technol.*, **39**, No. 9: 1281 (2017) (in Russian).
13. I. N. Laptev and A. A. Parkhomenko, *East European Journal of Physics*, **4**, No. 3: 92 (2017) (in Russian).
14. O. P. Morozov, D. A. Mirzaev, and M. M. Steinberg, *Fizika Metallov i Metallovedenie*, **32**, No. 6: 1290 (1971) (in Russian).
15. A. Damask and J. Diens, *Tochechnye Defekty v Metallakh* [Point Defects in Metals] (Moscow: Mir: 1966) (in Russian).
16. N. Ya. Rokhmanov, I. N. Laptev, I. P. Onishenko, and O. O. Parkhomenko, *Functional Materials*, **13**, No. 2: 255 (2006).
17. V. A. Lobodyuk and Yu. Ya. Meshkov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 1: 123 (2020) (in Russian).
18. G. V. Kurdyumov and A. G. Khachatryan, *Acta Metallurg.*, **23**, No. 9: 1077 (1975).
19. I. N. Laptev and A. A. Parkhomenko, *Uspehi Fiziki Metallov*, **11**: 19 (2010) (in Russian).
20. I. N. Laptev and A. A. Parkhomenko, *Vakansii, Martensytni Peretvorenniya i Resurs Yadernykh Reaktoriv* [Vacancies, Martensitic Transformation, and Nuclear Reactors Life Time] (Kharkiv: 2018) (in Ukrainian).