



ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
УПРАВЛЕНИЕ ДИСТАНЦИОННОГО ОБУЧЕНИЯ И ПОВЫШЕНИЯ  
КВАЛИФИКАЦИИ

Кафедра «Физическое и прикладное материаловедение»

## **УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ**

по дисциплине

# **«Теория и технология термической и химико-термической обработки изделий»**

Автор  
Бровер Г.И.  
Бровер А.В.

Ростов-на-Дону, 2014



## Аннотация

Учебное пособие предназначено для студентов специальности 150501, а также для студентов, изучающих курсы «Материаловедение», «Материаловедение и технология конструкционных материалов» и др.

## Авторы

д.т.н., профессор Бровер Галина Ивановна

к.т.н., доцент Бровер Андрей Владимирович





## Оглавление

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>4</b>
<b>ТЕМА 1. ОТЖИГ ПЕРВОГО РОДА.....</b>	<b>7</b>
1.1. Гомогенизационный отжиг .....	7
1.2. Рекристаллизационный и дорекристаллизационный отжиг .....	10
<b>ТЕМА 2. ОТЖИГ ВТОРОГО РОДА.....</b>	<b>39</b>
2.1. Общие закономерности фазовых превращений в твердом состоянии .....	39
2.2. Отжиг сталей .....	55
2.3. Отжиг чугунов .....	78
<b>ТЕМА 3. ЗАКАЛКА.....</b>	<b>85</b>
3.1. Закалка без полиморфного превращения .....	86
3.2. Закалка с полиморфным превращением .....	90
<b>ТЕМА 4. СТАРЕНИЕ И ОТПУСК .....</b>	<b>142</b>
4.1. Старение.....	143
4.2. Отпуск.....	148
<b>ТЕМА 5. ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА.....</b>	<b>163</b>
5.1. Термомеханическая обработка сталей, закаливаемых на мартенсит.....	164
<b>ТЕМА 6. ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА.....</b>	<b>168</b>
6.1. Закономерности изменения состава и структуры при химико-термической обработке.....	168
6.2. Разновидности химико-термической обработки .....	171



## ВВЕДЕНИЕ

Теория термической обработки является основной дисциплиной в подготовке специалистов по специальности «Материаловедение в машиностроении». Перед ее изучением студент должен освоить химию, кристаллографию, металлографию, иметь представления о дефектах кристаллического строения, механических свойствах и методах испытания металлов. В свою очередь теория термической обработки – это база для изучения технологии термической обработки и таких разделов спецкурса материаловедения, как «Машиностроительные материалы» и «Упрочнение поверхности концентрированными потоками энергии».

В последние десятилетия теория термической обработки развивалась очень быстрыми темпами. Для ее развития наиболее характерно все большее использование научных представлений и экспериментальных методов физики металлов, в особенности учения о дефектах кристаллической решетки, с целью более глубокого понимания природы, механизма и кинетики структурных изменений и закономерностей изменения свойств металлов и сплавов при тепловом воздействии. В результате весьма подробно изучены процессы термообработки давно используемых и новых металлических материалов.

В настоящем пособии дан анализ изменений структуры и свойств, вызываемых тепловым воздействием на металл. При этом большое внимание уделено таким структурным изменениям, как рекристаллизация, мартенситное превращение, распад твердого раствора, гомогенизация и др., которые особенно часто встречаются при термообработке разных групп металлических материалов.

Наиболее подробно представлены процессы отжига, закалки, отпуска, старения и термомеханической обработки. Менее детально рассмотрена химико-термическая обработка, так как она обычно выносится в спецкурс.

При изложении общей теории термической обработки каждый вид термообработки проанализирован на примере тех групп сплавов черных и цветных металлов, для которых соответствующие процессы исследованы подробнее и, как правило, имеют наибольшее практическое значение.



Термической обработкой называют процесс обработки изделий из металлов и сплавов путем теплового воздействия с целью изменения их структуры и свойств в заданном направлении.

Это воздействие может сочетаться также с химическим, деформационным, магнитным и другими воздействиями.

Термическая обработка - самый распространенный в современной технике способ изменения свойств металлов и сплавов. На металлургических и машиностроительных заводах термическая обработка является одним из важнейших звеньев технологического процесса производства полуфабрикатов и деталей машин. Термообработку применяют как промежуточную операцию для улучшения технологических свойств (обрабатываемости давлением, резанием и др.) и как окончательную операцию для придания металлу или сплаву такого комплекса механических, физических и химических свойств, который обеспечивает необходимые эксплуатационные характеристики изделия. Чем ответственней конструкция, тем, как правило, больше в ней термически обработанных деталей.

Теория термической обработки является частью металловедения. Главное в металловедении - это учение о связи между строением и технически важными свойствами металлов и сплавов. При нагреве и охлаждении изменяется структура металлического материала, что обуславливает изменение механических, физических и химических свойств и влияет на его поведение при обработке и эксплуатации.

Теорию термической обработки составляет учение об изменениях строения и свойств металлов или сплавов при тепловом воздействии, не исчезающих после его прекращения.

#### Классификация видов термической обработки

Любой процесс термической обработки можно описать графиком, показывающим изменение температуры во времени. По такому графику можно определить температуру нагрева, время нагрева и охлаждения, средние и истинные скорости нагрева и охлаждения, время выдержки при температуре нагрева и общую продолжительность производственного цикла. Но по форме этого графика ничего нельзя сказать о том, с каким видом термообработки мы имеем дело. Вид термообработки определяется не характером изменения температуры во времени, а типом фазовых и структурных изменений в металле. Основываясь на последнем признаке, А. А. Бочвар разработал классификацию, охватывающую многочисленные разновидности термической обработки черных и цветных металлов и сплавов. На основе классификации



А. А. Бочвара Комиссией по стандартизации Совета Экономической Взаимопомощи были разработаны классификация видов и разновидностей термической обработки сталей и цветных металлов и сплавов, а также соответствующая терминология. На рис. 1 приведена схема классификации основных видов термической обработки металлов и сплавов.

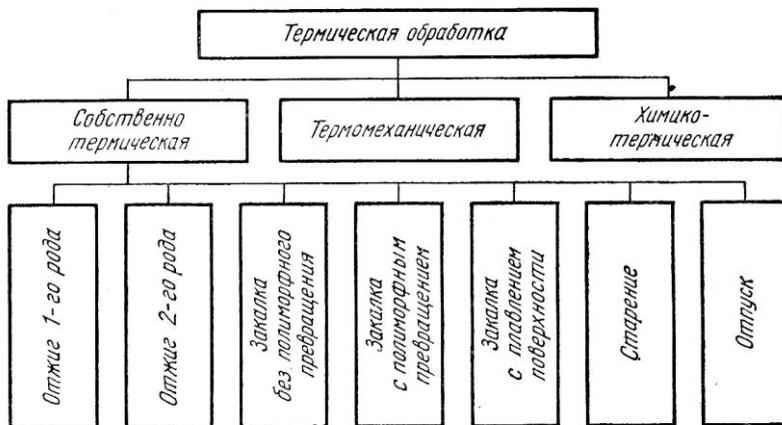


Рис. 1. Схема классификации основных видов термической обработки металлов и сплавов

Термическая обработка подразделяется на собственно термическую, термомеханическую и химико-термическую. Собственно термическая обработка заключается только в термическом воздействии на металл или сплав, термомеханическая - в сочетании термического воздействия и пластической деформации, химико-термическая - в сочетании термического и химического воздействия.

Собственно термическая обработка включает следующие основные виды: отжиг 1-го рода, отжиг 2-го рода, закалку с полиморфным превращением, закалку без полиморфного превращения, закалку с плавлением поверхности, отпуск и старение. Эти виды термической обработки относятся к сталям, к цветным металлам и сплавам. Каждый из видов термообработки подразделяется на разновидности, специфические для сплавов на разных основах.



## ТЕМА 1. ОТЖИГ ПЕРВОГО РОДА

Отжиг 1-го рода частично или полностью устраняет отклонения от равновесного состояния, возникшие при предыдущей обработке, причем его проведение не обусловлено фазовыми превращениями. Обработкой, предшествующей отжигу 1-го рода, могут быть литье, обработка давлением, сварка, термическая обработка и другие технологические процессы.

В зависимости от того, какие отклонения от равновесного состояния устраняются, различают следующие разновидности отжига 1-го рода: гомогенизационный, дорекристаллизационный, рекристаллизационный и уменьшающий напряжения отжиг. Процессы, устраняющие отклонения от равновесного состояния, идут самопроизвольно, и нагрев при отжиге 1-го рода проводят лишь для ускорения этих процессов. Основные параметры отжига 1-го рода - температура нагрева и время выдержки. Скорости нагрева и охлаждения имеют подчиненное значение.

### 1.1. Гомогенизационный отжиг

Гомогенизационный отжиг - это термическая обработка, при которой главным процессом является устранение последствий дендритной ликвации.

В результате дендритной ликвации возникает химическая микронеоднородность внутри кристаллов твердого раствора - основы сплава и могут появиться неравновесные избыточные фазы. По окончании кристаллизации сплава в дендритных ячейках - сечениях ветвей дендритов - концентрация легирующего элемента минимальна в середине, а в поверхностном слое соответствует точке предельной растворимости при эвтектической температуре.

В результате отклонения от равновесия в процессе кристаллизации литой сплав имеет следующие основные недостатки:

1. Пластичность сплава обычно снижается, если в результате дендритной ликвации появляется избыточная хрупкая фаза. Особенно сильно снижается пластичность при образовании по границам дендритных ячеек сплошных прослоек из грубых частиц хрупких соединений (интерметаллидов, карбидов и др.).

2. Центральные участки дендритных ячеек и их границы, имеющие разный химический состав, образуют микрогальванические пары. Поэтому внутрикристаллитная ликвация твердого раствора снижает стойкость против электрохимической коррозии. Появление неравновесной избыточной фазы в твердом растворе обычно также снижает стой-



3. При обработке давлением, например прокатке и прессовании, микроучастки, имеющие разный химический состав, вытягиваются и может возникнуть строчечная структура. Такая структура обуславливает анизотропию свойств в изделии и повышенную склонность к межкристаллитному, а также шиферному излому. В поперечном направлении может наблюдаться сильное снижение относительного удлинения, сужения и ударной вязкости.

4. Дендритная ликвация понижает температуру солидуса сплава, что, как правило, нежелательно. Например, при быстром нагреве под закалку или обработку давлением изделие может частично сплавиться. Оплавляются участки, в которых находится неравновесно образовавшаяся эвтектика.

5. Структура и свойства литого сплава нестабильны во времени. В изделии, работающем при повышенных температурах, могут самопроизвольно постепенно выравниваться состав твердого раствора и рассасываться избыточные фазы. Эти процессы вызывают ускорение ползучести, а также постепенное изменение свойств, которое может выйти за допустимые пределы.

Для устранения недостатков литой структуры слитков или фасонную отливку подвергают отжигу - гомогенизации.

#### Основные структурные изменения

В однофазных сплавах, например в медноникелевом сплаве системы с непрерывным рядом твердых растворов, главный процесс при гомогенизационном отжиге - выравнивание состава зерен твердого раствора, т.е. устранение внутрикристаллитной ликвации. В сплавах, содержащих неравновесную избыточную фазу, при гомогенизационном отжиге протекают два основных процесса: выравнивание концентрации внутри зерен твердого раствора и растворение неравновесных избыточных фаз. В основе этих процессов лежит диффузия, и поэтому гомогенизационный отжиг называют также диффузионным.

Выравнивание состава внутри дендритных ячеек является контролирующим звеном гомогенизации, определяющим скорость и время полного растворения избыточной фазы.

По первому закону Фика поток диффундирующего вещества  $I$ , т.е. количество вещества, проходящего в единицу времени через единицу площади сечения, пропорционален градиенту концентрации  $dc/dx$  вдоль направления  $x$ , перпендикулярного этому сечению:

$$I = - D dc/dx. \quad (1)$$

Коэффициент диффузии  $D$  зависит от природы сплава, типа



и состава твердого раствора, размера зерна и особенно резко от температуры:

$$D = A e^{-Q/RT} \quad (2)$$

где  $R$  - газовая постоянная;  $T$  - температура;  $Q$  - энергия активации диффузии;  $A$  - константа, практически не зависящая от температуры.

Температура входит в показатель степени выражения для коэффициента диффузии, и, следовательно, сравнительно небольшое повышение температуры должно значительно ускорить диффузию. Обычно гомогенизационный отжиг проводят при температурах выше  $0,90-0,95 T_{пл}$  (по абсолютной шкале), но ниже точки солидуса сплава. Иногда температура гомогенизации находится в интервале  $0,8-0,9 T_{пл}$ .

Энергия активации диффузии  $Q$  обеспечивает переход атомов из одного положения в решетке в другое. Необходимый для такого перехода избыток энергии приобретает атомом от его соседей благодаря тому, что атомы непрерывно обмениваются кинетической энергией. Так как величина энергии активации входит в показатель степени, то она очень сильно влияет на величину коэффициента диффузии.

Энергия активации диффузии элементов, растворенных по способу внедрения, меньше, чем у элементов, растворенных по способу замещения. Поэтому последние диффундируют медленнее. Например, легирующие элементы, растворенные в аустените по способу замещения, обладают значительно меньшей диффузионной подвижностью, чем углерод, растворенный в железе по способу внедрения. Энергия активации диффузии углерода в аустените среднеуглеродистой стали равна приблизительно  $130$  кДж/моль, а энергия активации диффузии в аустените важнейших легирующих элементов обычно превышает  $250$  кДж/моль. Скорость диффузии углерода в аустените на несколько порядков больше скорости диффузии важнейших легирующих элементов.

Слитки из углеродистых сталей обычно не подвергают гомогенизационному отжигу, так как в них при нагреве под горячую обработку давлением из-за быстрой диффузии углерода в аустените дендритная ликвация успевает исчезнуть. Легированные стали для устранения внутрикристаллитной ликвации и растворения неравновесного избытка карбидов эвтектического происхождения приходится подвергать специальному нагреву - гомогенизационному отжигу при  $1050-1250^\circ\text{C}$ .

Из закона Фика следует, что диффузионный поток должен уменьшаться по мере протекания гомогенизации, так как гра-



диент концентрации  $dc/dx$  при гомогенизации уменьшается. Гомогенизация идет как бы с самоторможением. Отсюда следует важный практический вывод: наиболее интенсивно гомогенизация протекает в начальный период отжига. Повышение температуры отжига действует несравненно эффективнее, чем увеличение времени выдержки.

Время выдержки при гомогенизационном отжиге обычно колеблется в пределах от нескольких до десятков часов (не считая времени прогрева). Повышая температуру, можно сократить время выдержки при отжиге.

Время полной гомогенизации зависит не только от температуры отжига и природы сплава, определяющих диффузионную подвижность компонентов в твердом растворе. На время гомогенизации сильно влияет исходная микроструктура литого сплава. Скорость гомогенизации зависит от толщины частиц избыточной фазы и размера дендритной ячейки основной фазы.

Зависимость времени окончания растворения избыточной фазы  $\tau_p$  от средней толщины частиц растворяющейся фазы  $m$  подчиняется уравнению

$$\tau_p = a m^b \quad (3)$$

где  $a$  и  $b$  - константы для данного сплава и данной температуры гомогенизационного отжига. Показатель степени в этой формуле для алюминиевых сплавов находится в пределах 1,2-2,5. Естественно, что с уменьшением толщины включений время их растворения сокращается. В диапазоне практически встречающихся значений  $m$  связь  $\tau_p$  с  $m$  близка к линейной.

С уменьшением размера дендритной ячейки возрастает средний градиент концентрации по ее сечению (при постоянной разности концентраций раствора на границе и в центре ячейки) и в соответствии с законом Фика должна ускоряться диффузия. Размер дендритной ячейки влияет на скорость гомогенизации и через толщину избыточной фазы, так как с уменьшением размера дендритной ячейки измельчается и избыточная фаза.

## 1.2. Рекристаллизационный и дорекристаллизационный отжиг

Рекристаллизационный отжиг - это термическая обработка деформированного металла или сплава, при которой главным процессом является рекристаллизация.

Дорекристаллизационный отжиг - это термическая обработ-



ка деформированного металла или сплава, при которой главным процессом является возврат.

Обе разновидности термической обработки чаще применяют после холодной обработки давлением.

### 1.2.1. Изменение структуры металла при холодной обработке давлением

Пластическая деформация вызывает в металле структурные изменения, которые включают изменение формы кристаллитов, их кристаллографической пространственной ориентировки и внутреннего строения каждого кристаллита.

Форма заготовки при обработке давлением изменяется под действием внешних сил вследствие пластической деформации каждого кристаллита в соответствии со схемой главных деформаций. Основное изменение формы кристаллитов состоит в том, что они вытягиваются в направлении главной деформации растяжения (например, в направлении прокатки или волочения), с повышением степени холодной деформации зерна все более вытягиваются и структура становится волокнистой.

При пластической деформации кристаллические решетки зерен приобретают преимущественную пространственную ориентировку - возникает текстура деформации. Это одно из важнейших следствий кристаллографической направленности скольжения в каждом зерне по определенным плоскостям и направлениям пространственной решетки, которые закономерно поворачиваются по отношению к осям деформации изделия. Например, при растяжении монокристалла направление скольжения приближается к оси растяжения.

Характер текстуры деформации зависит от вида и условий обработки давлением (в основном от схемы главных деформаций), от типа кристаллической решетки и энергии дефектов упаковки.

Аксиальная текстура волочения характеризуется параллельным оси проволоки кристаллографическим направлением, вокруг которого решетка может быть повернута как угодно.

Тип решетки	Г.ц.к.	О.ц.к.	Г.п.у.
Текстура	$\langle 111 \rangle + \langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 10\bar{1}0 \rangle$

В металлах с г.ц.к. решеткой текстура двойная: в одних кристаллах параллельно оси проволоки устанавливается направ-



ление  $\langle 111 \rangle$ , а в других  $\langle 100 \rangle$ . Например, после волочения с обжатием 98% ориентации  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$  в медной проволоке имеют соответственно 64 и 36% всех кристаллов, в алюминиевой 92 и 8%. Текстура прокатки характеризуется кристаллографическими плоскостью и направлением, параллельными плоскости и направлению прокатки соответственно.

Рентгеновский анализ фиксирует появление текстуры холодной деформации при обжатиях 10-20%. В деформированном металле не все кристаллы имеют идеальную преимущественную ориентировку. В общем случае с увеличением степени деформации текстурные компоненты проявляются более четко.

### 1.2.2. Изменение внутреннего строения зерен

До 10% работы, затраченной на холодную деформацию, поглощается металлом (остальная ее часть рассеивается в виде теплоты). Накопленная в металле энергия «задерживается» в виде энергии дефектов кристаллической решетки, образующихся при пластической деформации, а также в виде энергии упругой деформации при возникновении остаточных напряжений.

Важнейшее изменение внутреннего строения каждого кристаллита при холодной деформации - увеличение плотности дислокаций (отношения суммарной длины дислокаций к объему металла). У хорошо отожженного поликристаллического металла плотность дислокаций равна  $10^6$ -  $10^8$  см<sup>2</sup>, при холодной деформации на несколько процентов она возрастает до  $10^9$ - $10^{10}$  см<sup>2</sup>, а при сильной деформации (на 30-40% и более) - до  $10^{11}$ - $10^{12}$  см<sup>2</sup>. Следовательно, плотность дислокаций при холодной обработке давлением может возрасти на пять - шесть порядков (!).

При пластической деформации возрастает и концентрация вакансий, генерируемых порогами скользящих винтовых дислокаций.

В процессах формирования структуры при отжиге холоднодеформированного металла исключительно важную роль играют разного типа и происхождения локальные изменения ориентировки кристаллической решетки, возникающие в результате пластической деформации. К настоящему времени накоплены весьма подробные сведения о таких изменениях ориентировки внутри зерен поликристаллического материала после обработки давлением со средними и большими обжатиями, представляющие большой практический интерес. Эти изменения ориентировки кристаллической решетки рассмотрены ниже.



### Ячеистая структура

У большинства металлов уже при небольших степенях деформации (5-10%) начинает формироваться ячеистая структура: дислокации так перераспределяются в объеме зерна, что их сплетения образуют размытые стенки (границы), окружающие области, внутри которых плотность дислокаций заметно меньше, чем в стенках. Средний размер таких ячеек составляет примерно 0,5-2 мкм, а толщина их стенок на порядок меньше. С увеличением степени деформации в области средних и больших деформаций размер ячеек мало меняется, а плотность дислокаций в их размытых границах возрастает.

Из-за избытка дислокаций одного знака в стенке соседние ячейки разориентированы на углы до 1-2°.

Между ячеистой структурой в объеме зерна и линиями скольжения - следами выхода дислокаций на предварительно отполированную поверхность металла – нет корреляции. Расстояние между линиями скольжения на порядок меньше размера ячеек дислокационной субструктуры. Этот и другие факты указывают на то, что ячеистая структура возникает в результате релаксационных процессов перераспределения дислокаций в объеме кристаллита в условиях, когда скольжение дислокаций по мере роста их плотности затрудняется.

### Деформационные и переходные полосы

В поликристаллическом материале каждое зерно деформируется под действием приложенных извне нагрузок при одновременном сложном взаимодействии с окружающими его зернами. При этом соседние участки одного зерна могут быть вынуждены поворачиваться по-разному (в противоположных направлениях или в разной степени в одном направлении). В результате соседние участки внутри одного зерна могут оказаться взаимно развернутыми на десятки градусов. Например, в поликристаллическом алюминии при обжатии 40% в пределах одного зерна наблюдались разориентировки до 50°.

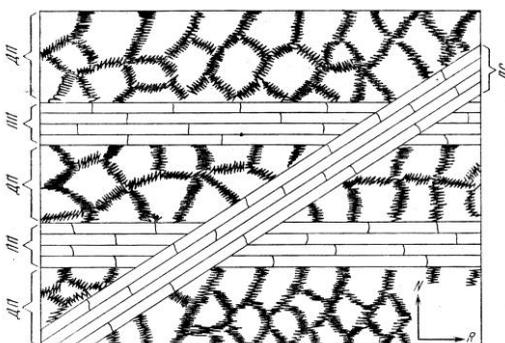
Участки, внутри которых ориентировка меняется незначительно, но которые сами развернуты на большие углы по отношению к соседним аналогичным участкам того же кристалла, называют деформационными полосами. Деформационные полосы при средних и больших обжатиях вытянуты в направлении прокатки.

Граница между соседними деформационными полосами сама является областью большей или меньшей ширины, в которой ориентировка изменяется от одной деформационной полосы



до соседней полосы. Эту область называют переходной полосой.

**Полосы сдвига.** При обжатиях около 70% в металлах с г.ц.к. и о.ц.к. решеткой в сечении, проходящем через направление прокатки и нормаль к плоскости прокатки, подобрав травитель, можно выявить систему параллельных полос, расположенных под углом 30-40° к направлению прокатки. Их называют полосами сдвига (рис. 6). В плоскости прокатки они перпендикулярны направлению прокатки. Часто можно наблюдать две системы полос сдвига, расположенных в виде «елочки» или взаимно пересекающихся.



Полосы сдвига названы так потому, что они являются участками сильной локализации сдвиговой деформации. При обжатиях более 90% почти вся пластическая деформация сосредоточена в этих полосах. Полосы сдвига имеют ширину порядка 1 мкм и состоят из микрополос, разделенных малоугловыми границами.

Рис. 2. Схема строения зерна холоднокатаного металла с деформационными полосами (ДП), переходными полосами (ПП) и полосой сдвига (ПС): R - направление прокатки; N - нормаль к плоскости прокатки

Таким образом, с увеличением степени холодной деформации возрастают плотность дислокаций и концентрация вакансий, появляются участки с локальной разориентировкой кристаллической решетки (деформационные и переходные полосы, полосы сдвига); при не слишком низкой энергии дефектов упаковки образуются микрополосы и формируется ячеистая структура. На рис. 2 схематично изображены рассмотренные выше характерные особенности структуры сильно деформированного металла, обладающего средней или высокой энергией дефектов упаковки. Внутри деформационных полос показана ячеистая структура, а внутри переходных полос и полос сдвига изображены микрополосы.



### 1.2.3. Изменение свойств металла при холодной обработке давлением

**Наклеп.** Обычно под наклепом понимают упрочнение при обработке давлением. В более широком понимании наклеп - это совокупность структурных изменений и связанных с ними изменений свойств при пластической деформации.

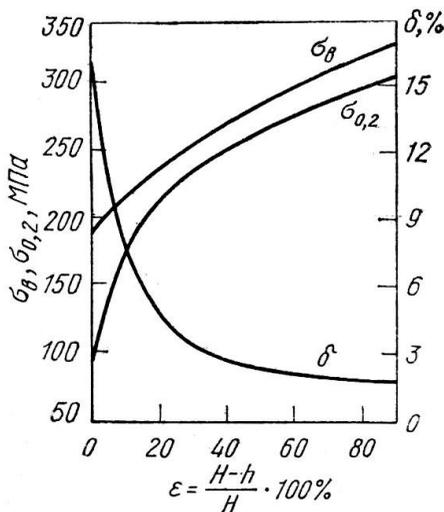


Рис. 3. Зависимость механических свойств дуралюмина Д1 от степени обжатия при холодной прокатке (А. В. Третьяков, К. М. Радченко)

С увеличением степени холодной деформации показатели сопротивления деформированию (временное сопротивление, предел текучести и твердость) возрастают, а показатели пластичности (относительное удлинение и сужение) падают (рис. 3). При деформировании металла со степенью деформации более 50-70% временное сопротивление и твердость обычно увеличиваются в полтора - два, а иногда и в три раза в зависимости от природы металла и вида обработки давлением.

Небольшие деформации (до 10%), как правило, значительно сильнее влияют на предел текучести, чем на временное сопротивление. При больших степенях деформации у некоторых сплавов предел текучести может возрасти в 5-8 раз и более.

Относительное удлинение резко уменьшается уже при сравнительно небольших деформациях (см. рис. 3). Сильная деформация, увеличивающая временное сопротивление и твердость в 1,5-2 раза, снижает относительное удлинение в 10-20, а иногда и в 30-40 раз и более.

Рост показателей сопротивления деформированию и снижение показателей пластичности с увеличением степени предварительной холодной деформации происходят в результате повы-



шения плотности дислокаций. В наклепанном металле из-за повышенной плотности дислокаций затруднено скольжение уже имеющихся, а также генерирование и скольжение «свежих» дислокаций.

Границы ячеек и субзерен служат барьерами для скользящих дислокаций. Уменьшение расстояний между этими барьерами (уменьшение размеров ячеек) способствует упрочнению при увеличении степени обжатия.

Анизотропия свойств. Свойства холоднодеформированного металла по разным направлениям различны. Анизотропия свойств обусловлена двумя причинами: волокнистостью структуры и текстурой деформации.

По длине разрывного образца, вырезанного поперек волокна, число межзеренных границ значительно больше, чем в образце, вырезанном вдоль волокна. На межзеренных границах сосредоточены примеси и неметаллические включения, например оксидные плены. Естественно, что механические свойства металла вдоль и поперек волокна разные. Поэтому при контроле полуфабрикатов, полученных обработкой давлением, различают «долевые» и «поперечные» образцы и соответственно «долевые» и «поперечные» свойства. Обычно показатели пластичности и ударная вязкость на поперечных образцах ниже, чем на долевых.

Каждый кристаллит анизотропен, его свойства зависят от кристаллографического направления. В металле с хаотичной ориентировкой кристаллов свойства по всем направлениям статистически усредняются. Такой металл квазиизотропен. В текстурированном металле с предпочтительной ориентировкой кристаллов имеются направления, вдоль которых одни свойства усилены, другие ослаблены. Поэтому текстура деформации обуславливает анизотропию свойств.

#### **1.2.4. Изменение структуры при дорекристаллизационном отжиге**

Холодная обработка давлением приводит металл в неравновесное состояние с повышенной энергией Гиббса. Наклепанный металл стремится самопроизвольно перейти в более равновесное состояние с меньшей энергией Гиббса. Восстановительные процессы сводятся в основном к уменьшению общего количества дефектов кристаллической решетки и перераспределению их в кристаллитах с образованием более равновесных конфигураций. Эти процессы совершаются путем перемещений атомов, и ре-



шающее влияние на них оказывает температура.

У большинства промышленных металлов и сплавов, исключая легкоплавкие, при комнатной температуре подвижность атомов недостаточна, чтобы обеспечить активное развитие восстановительных процессов, уменьшающих энергию Гиббса наклепанного материала. Чтобы частично или полностью устранить наклеп за практически приемлемое время, приходится проводить нагрев - отжиг после холодной обработки давлением.

В зависимости от температуры и продолжительности отжига в холоднотекстурированном металле протекают различные структурные изменения, которые подразделяют на процессы возврата и процессы рекристаллизации.

После нагрева наклепанного металла при сравнительно низких гомологических температурах (для металлов обычной чистоты - ниже  $\sim 0,3T_{пл}$ ) под световым микроскопом не наблюдаются изменения формы и размеров деформированных зерен, не обнаруживаются новые, рекристаллизованные зерна. Однако такой дорекристаллизационный отжиг вызывает заметное изменение некоторых свойств металла, а с помощью рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии и других прямых и косвенных методов фиксируются изменения во внутреннем строении деформированных зерен.

Совокупность любых самопроизвольных процессов изменения плотности и распределения дефектов в деформированных кристаллах до начала рекристаллизации называют возвратом. Этот собирательный термин, относящийся к весьма разным по своему механизму явлениям, используют в связи с тем, что некоторые свойства наклепанного металла при дорекристаллизационном отжиге частично или полностью возвращаются к значениям свойств перед холодной деформацией.

Если возврат протекает без образования и миграции субграниц внутри деформированных зерен, то его называют возвратом первого рода, или отдыхом. Если же при возврате внутри деформированных кристаллитов формируются и мигрируют малоугловые границы, то его называют возвратом второго рода, или полигонизацией.

Отдых. Наши знания о механизме отдыха базируются главным образом не на прямых структурных наблюдениях поведения дефектов кристаллов, а на результатах изучения кинетики изменения электросопротивления, выделения накопленной при наклепе энергии и других косвенных данных.

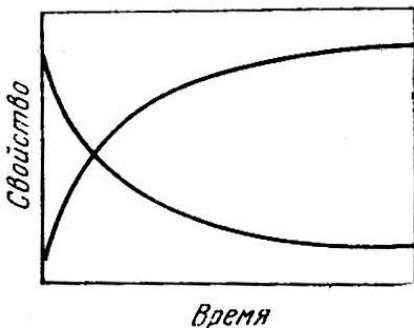


Рис. 4. Схема изменения физических свойств при отжиге

Скорость отжига максимальна в начальный момент и непрерывно уменьшается с увеличением времени изотермической выдержки (рис. 4). Характерная особенность отжига - отсутствие инкубационного периода. Изменение свойств начинается с самого начала отжига.

Скорость убывания или приращения ( $\Delta X$ ) какого-то свойства можно принять обратно пропорциональной времени отжига ( $\tau$ ):

$$d\Delta X/d\tau = K/\tau, \quad (3)$$

где  $K$  - константа для данной температуры, зависящая от энергии активации процесса  $Q$  в соответствии с уравнением Аррениуса:

$$K = A \exp(-Q/RT) \quad (4)$$

Отдых - самая низкотемпературная разновидность среди всех явлений самопроизвольного перехода наклепанного металла в более равновесное состояние. Эксперименты с медью и золотом, деформированными при температуре жидкого гелия, показали, что уменьшение электросопротивления начинается уже при температуре около  $-190^\circ\text{C}$ . С повышением температуры на кривой изменения электросопротивления имеется несколько перегибов, свидетельствующих о разных стадиях отдыха, разных механизмах процессов уменьшения накопленной при деформации энергии.

К этим процессам относятся перераспределение точечных дефектов и уменьшение их концентрации, избыточной против равновесной для данной температуры.

Межузельные атомы аннигилируют на краевых дислокациях и при встрече с вакансиями. Вакансии мигрируют к дислокациям и границам зерен и здесь аннигилируют.

Другие процессы при отдыхе - перегруппировка дислокаций и взаимная аннигиляция дислокаций разного знака. В деформированных зернах дислокации распределены неравномерно. При отжиге из-за термической активации простое и поперечное



скольжение и переползание дислокаций на небольшие расстояния приводят к такой их перегруппировке, что энергетические пики сглаживаются. Во время перегруппировок дислокации разного знака, встречаясь, аннигилируют, и общая плотность дислокаций несколько снижается.

Полигонизация. Для характеристики дорекристаллизационного отжига, при котором зерна металла подразделяются на части, слегка различающиеся между собой по кристаллографической ориентировке, в 1933 г. Е. Ф. Бахметьев, А. А. Бочвар, Г. С. Жданов и Я. С. Уманский предложили название «возврат второго рода» в отличие от возврата первого рода, не сопровождающегося образованием субзерен.

В 1949 г. английский металлофизик Р. Кан обнаружил, что изогнутый монокристалл цинка при отжиге разбивается на блоки, причем криволинейная ось изогнутого кристалла разбивается на отрезки, являющиеся сторонами многоугольников. Это явление было названо полигонизацией (poligon - многоугольник).

Теория дислокаций позволила объяснить механизм полигонизации. Остаточный изгиб кристалла связан с избытком краевых дислокаций одного знака (рис. 5, а). Соответствующие им неполные вертикальные атомные плоскости, выходящие на верхнюю грань кристалла, действуют как клинья, изгибающие кристалл. При отжиге дислокации одного знака перераспределяются и выстраиваются одна над другой в стенки (рис. 5, б). При этом под областью разрежения от одной дислокации оказывается область сгущения от другой дислокации и поля упругих напряжений дислокаций в значительной мере взаимно компенсируются. Стенка из дислокаций не имеет дальнего действующего поля напряжений. Следовательно, образование дислокационных стенок - энергетически выгодный процесс, который должен идти самопроизвольно, однако для его развития необходима термическая активация. Дислокационные стенки в изогнутом кристалле образуются в результате сочетания процессов скольжения и переползания дислокаций.

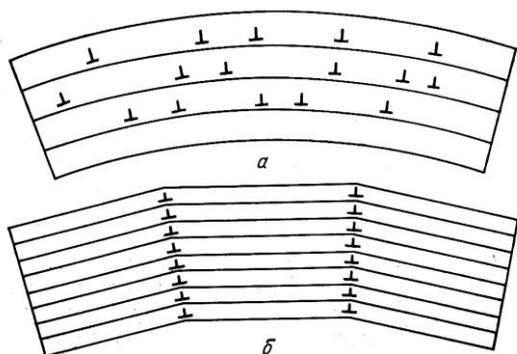


Рис. 5. Схема полигонизации: а - хаотичное распределение краевых дислокаций в изогнутом кристалле; б - стенки из дислокаций после полигонизации

Из простого сопоставления рис. 5, а и б видно, что только скольжением в горизонтальных плоскостях дислокации не могут установиться одна над другой в виде вертикальной стенки. Для этого необходимо переползание, а оно состоит в достраивании или растворении кромок неполных атомных плоскостей и обеспечивается медленным диффузионным процессом. Скорость переползания - наиболее медленного процесса - определяет скорость выстраивания дислокаций в стенки.

Стенка из дислокаций одного знака является малоугловой границей, разделяющей соседние субзерна с небольшой разориентировкой решеток. Таким образом, при возврате субзерна возникают вследствие выстраивания дислокаций в стенки - малоугловые границы. Нагрев здесь необходим, чтобы активировать переползание большого числа дислокаций. Температура отжига для полигонизации должна быть выше, чем только для отдыха.

Простые границы наклона, состоящие из одних краевых дислокаций, и соответствующие им субзерна в виде параллельных пластинок, проходящих через весь кристалл, наблюдают обычно только при отжиге после деформации, когда действует одна система скольжения. В поликристаллических металлах при средней и большой пластической деформации всегда скольжение идет по разным системам. Поэтому в них при отжиге образуются субзерненные границы, состоящие из смешанных дислокаций. Такие границы образуются в результате простого и поперечного скольжения и переползания дислокаций, причем самым медленным является переползание.

Угловая разориентировка соседних субзерен и в этом случае обусловлена избытком в субгранице дислокаций одного знака. Тело субзерен свободно или почти свободно от дислокаций. Субзеренная структура отличается от ячеистой тем, что ячейки окружены объемными, часто довольно размытыми стенками,



состоящими из дислокационных сплетений, а субзерна окружены границами в виде плоских дислокационных сеток.

Субзерна, образовавшиеся при полигонизации, с увеличением времени и повышением температуры отжига стремятся укрупниться. Экспериментально установлены два механизма этого укрупнения - миграция субграниц и коалесценция субзерен.

На рис. 6 схематично изображен Y-образный стык трех субзерен, разделенных границами  $P$ ,  $P'$  и  $P''$ . Две близко расположенные одна к другой дислокационные стенки  $P'$  и  $P''$  срastaются, продолжая стенку  $P$  (тройной стык смещается вверх). При слиянии субграниц и перемещении тройного стыка два субзерна растут за счет третьего, а разориентировка субзерен около образующейся границы равна сумме разориентировок около исходных субграниц.

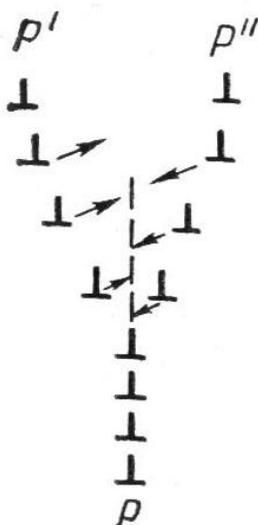


Рис. 6. Схема срastания соседних малоугловых границ, приводящего к укрупнению субзерен

Движущей силой этого процесса является стремление кристалла уменьшить энергию субграниц. На рис. 6 стрелками показаны направления, по которым должны смещаться дислокации, участвующие в процессе слияния границ  $P'$  и  $P''$ . Ясно, что это слияние наступает в результате сочетания скольжения и переползания. Одно скольжение не может привести к равномерному распределению дислокаций после слияния стенок. Следовательно, в укрупнении субзерен миграцией субграниц, как и в их формировании на первых этапах полигонизации, переползание - самый медленный процесс - играет ведущую роль.

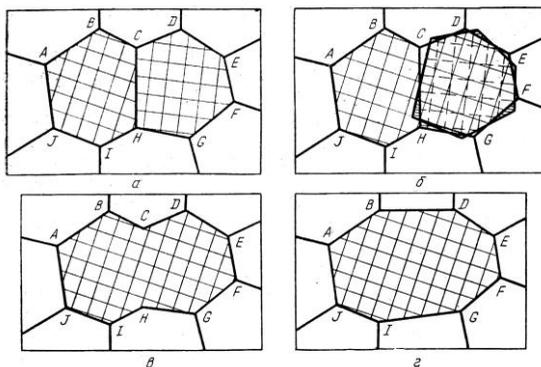
Укрупнение субзерен путем коалесценции наблюдали при отжиге фольги непосредственно в колонне электронного микроскопа. Прямые наблюдения выявили постепенное размывание субграниц и исчезновение контакта между субзернами. А это



значит, что субзерна приобретают одинаковую кристаллографическую ориентировку.

Стадии коалесценции двух субзерен показаны на рис. 7. Совершенно очевидно, что исчезновение субграницы должно сопровождаться некоторым поворотом решетки одного (рис. 7, б) или обоих субзерен, чтобы образовалась единая ориентация решетки в области, в которой ранее находились слегка разориентированные субзерна.

Граница между субзернами постепенно исчезает, так как дислокации уходят из нее в субграницы, окружающие эти субзерна. Поэтому иногда говорят, что граница «рассыпается». Предполагают, что в рассыпании субграницы главную роль играет перемещение дислокаций.



Из схемы на рис. 7, б видно, что поворот субзерна при коалесценции возможен только в том случае, если атомы в окружающих его субзернах уйдут из заштрихованных участков.

Следовательно, объемная диффузия является процессом, контролирующим коалесценцию.

Рис. 7. Стадии коалесценции двух субзерен (схема Ли): а - структура до коалесценции; б - поворот одного субзерна; в - структура сразу же после коалесценции; г - конечная структура после выпрямления субграниц вследствие их миграции

Скорость коалесценции пропорциональна коэффициенту самодиффузии и обратно пропорциональна скорости коалесценции пропорциональна коэффициенту диффузии кубу диаметра субзерен. Если субзерна крупные, то атомам необходимо диффундировать на большие расстояния. При очень больших или вытянутых субзернах механизм укрупнения их вследствие коалесценции может не срабатывать.



Атомы примесей тормозят полигонизацию из-за образования атмосфер Коттрелла, затрудняющих перераспределение дислокаций скольжением и переползанием. При одинаковой температуре отжига более чистый металл полигонизуется за более короткое время.

### **1.2.5. Первичная рекристаллизация (рекристаллизация обработки)**

Начиная с определенной температуры при отжиге холоднодеформированного металла происходят сильные изменения микроструктуры, которые относятся к процессу, называемому рекристаллизацией. Наряду с вытянутыми деформированными зернами даже при небольших увеличениях светового микроскопа можно различить новые, более или менее равноосные рекристаллизованные зерна. По мере увеличения времени или температуры отжига площадь шлифа, занятая новыми зернами, возрастает, а старые деформированные зерна постепенно исчезают. Рентгеновский анализ, а позднее электронная микроскопия фольг показали, что новые равноосные зерна отличаются от старых вытянутых зерен деформированной матрицы не только формой, но и, что гораздо важнее, более совершенным внутренним строением, резко пониженной плотностью дислокаций. Если плотность дислокаций в сильнодеформированном металле составляет  $10^{11}$ - $10^{12}$  см<sup>-2</sup>, то после прохождения рекристаллизации она снижается до  $10^6$ - $10^8$  см<sup>-2</sup>.

В отличие от полигонизованной структуры, которая также более совершенна, чем деформированная матрица, рекристаллизованные зерна отделены от матрицы не малоугловыми, как субзерна, а высокоугловыми границами. Это различие имеет принципиальное значение.

Благодаря быстрой миграции высокоугловых границ рекристаллизованные зерна интенсивно «поедают» деформированную матрицу. Субзерна на стадии полигонизации имеют ориентацию деформированного кристаллита, а рост рекристаллизованного зерна, окруженного высокоугловой границей, может быть связан с сильной переориентацией кристаллической решетки.

Образование и рост зерен с более совершенной структурой, окруженных высокоугловыми границами, за счет исходных деформированных зерен той же фазы называют первичной рекристаллизацией или рекристаллизацией обработки.

При анализе кинетики первичной рекристаллизации опери-



руют теми же параметрами с. з. ц. и л. с. р., что и в кинетике фазовых превращений. Скорость зарождения центров рекристаллизации (с. з. ц.) - это число центров рекристаллизованных зерен, возникающих в единицу времени в единице объема. Линейная скорость роста (л. с. р.) является скоростью перемещения границы зерна. С ростом температуры оба параметра экспоненциально увеличиваются.

Кинетика первичной рекристаллизации при постоянной температуре весьма удовлетворительно описывается уравнением Аврами:

$$V_{\tau}/V_0 = 1 - \exp(-B\tau^k) \quad (5)$$

где  $V_{\tau}/V_0$  - доля объема, рекристаллизованного за время  $\tau$ ;  $B$  - коэффициент, зависящий от с. з. ц. и л. с. р., т. е. от температуры и степени деформации;  $k$  находится в интервале от 1 до 4.

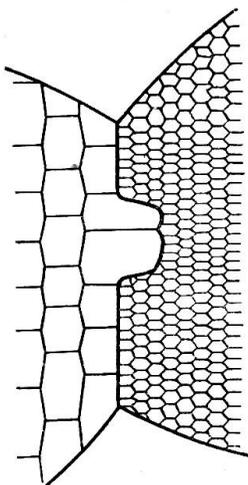
Термодинамическим стимулом первичной рекристаллизации является накопленная при пластической деформации энергия, связанная с дислокациями, которые образуют хаотичные скопления, объемные стенки ячеек или же плоские субграницы. Уменьшение плотности дислокаций при первичной рекристаллизации приводит к высвобождению основной доли этой накопленной энергии, что обнаруживается при калориметрических исследованиях.

#### Механизм зарождения центров рекристаллизации

Главным в механизме зарождения рекристаллизованных зерен в любых материалах и в любых условиях является формирование окруженного высокоугловыми границами участка с высоким структурным совершенством. В зависимости от особенностей строения деформированного материала и процессов возврата, протекающего на начальных стадиях отжига, конкретные места и механизмы зарождения центров рекристаллизации бывают весьма разными. Центры рекристаллизации могут появляться: а) непосредственно на границах зерен деформированного материала и б) внутри зерен в участках сильного локального изменения ориентировки решетки (в переходных полосах, полосах сдвига, полосах сброса, около крупных включений).а. Зародыши рекристаллизации непосредственно на границах деформированных зерен образуются при миграции небольших (размером порядка 1 мкм) участков готовой высокоугловой границы с образованием выступов, «языков» (рис. 8). Движущей силой такой миграции является разность в объемной энергии наклепанных участков по обе стороны от границы, которая продвигается в зерно с большей плотностью дислокаций, образующих хаотичные сплетения, плоские на-



громаждения, стенки ячеек или же субграницы в полигонизованной структуре (на рис. 15 разная суммарная плотность дислокаций и соответственно разная объемная энергия по обе стороны от высокоугловой границы обусловлена неодинаковой протяженностью границ ячеек). Продвигающаяся граница «выметает» на своем пути дефекты решетки в деформированном зерне. Увеличение поверхностной энергии при образовании «языка» перекрывается уменьшением накопленной при деформации энергии.



Участком, от которого начинается выгибание высокоугловой границы, может быть сравнительно крупное и совершенное субзерно. Образованию выступа может предшествовать также коалесценция субзерен вблизи высокоугловой границы (рис. 9). Микровыступ, «проникший» в соседнее зерно, отличаясь от него пониженной плотностью дислокаций и соответственно меньшей объемной энергией, способен к быстрому росту во все стороны путем миграции своей высокоугловой границы. На микроучастке размером порядка 1 мкм, откуда началось формирование рекристаллизованного зерна, его граница может остаться малоугловой или же здесь постепенно будет набрана высокоугловая разориентировка.

Рис. 8. Схема образования выступа на границе путем ее миграции, вызванной наклепом (Бэж)

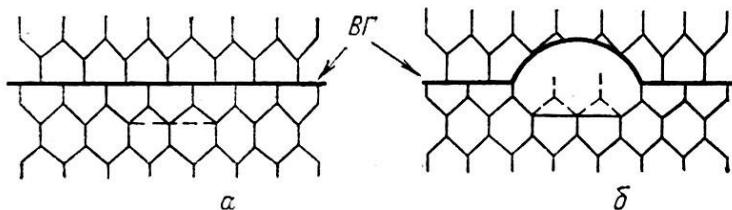


Рис. 9. Схема формирования выступа коалесценцией субзерен около высокоугловой границы ВГ: а - до коалесценции; б - после коалесценции субзерен и миграции участка высокоугловой границы

Механизм зарождения рекристаллизованных зерен



путем вызванной градиентом наклепа миграции отдельных участков уже существующей высокоугловой границы наблюдали в алюминии, меди, серебре, никеле и железе после малых и средних деформаций.

б. Зарождение центров рекристаллизации внутри деформированного зерна связано с локальными изменениями кривизны решетки. Эту связь помогает понять схема на рис. 10, на которой процесс образования зародыша сведен к тому, что сравнительно плавное, хотя и сильное изменение кристаллографической ориентации (рис. 10, а), как бы сгущается, сосредоточиваясь в виде высокоугловых границ (рис. 10, б).

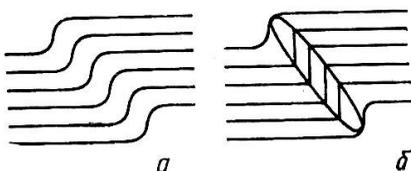


Рис. 10. Схема образования зародыша рекристаллизации в полосе сброса (Шьюмон):

а - изгиб решетки в полосе сброса до образования рекристаллизованного участка; б - зародыш рекристаллизации

Внутри же зародыша ориентация совершенной решетки близка к средней ориентации в исходном участке с искривленной решеткой. Именно поэтому в таком участке и зародилось рекристаллизованное зерно, отличающееся по ориентации от деформированного.

При средних и особенно больших деформациях основным местом зарождения центров рекристаллизации являются переходные полосы и полосы сдвига.

Зародышами, способными превратиться в центры рекристаллизации, являются фрагменты микрополос, образовавшихся при холодной деформации, или же наиболее крупные субзерна, сформировавшиеся при полигонизации, которая прошла на ранней стадии отжига.

С повышением степени деформации растет число переходных полос и полос сдвига и соответственно увеличивается число центров рекристаллизации.

Температура начала рекристаллизации. При разработке режимов термической обработки и для других целей необходимо уметь экспериментально фиксировать начало появления рекристаллизованных зерен сравнительно простым методом. При решении большинства прикладных задач условное начало рекристаллизации определяют с помощью световой микроскопии по появлению первых, обычно более светлых равноосных зерен на



фоне сильнее травящейся деформированной матрицы или рентгеновским методом по появлению точечных пятен («уколов») на размытых интерференционных линиях рентгенограммы. Каждое такое пятно соответствует отражению рентгеновских лучей от рекристаллизованного зерна размером 2 - 5 мкм. Световая микроскопия надежно выявляет рекристаллизованные зерна после достижения ими размера 10- 50 мкм. Иногда начало рекристаллизации определяют по началу интенсивного падения твердости или временного сопротивления. Температура появления рекристаллизованных зерен, т. е. температура начала рекристаллизации ( $t_p$ ), не является физической константой, такой как точка плавления.

В отличие от температуры фазового равновесия температура начала рекристаллизации зависит от времени отжига. Если время отжига составляет 1000 мин, то при 325, 350 и 370°C первичная рекристаллизация успевает полностью закончиться, а при 310°C она еще только начинается. При времени отжига 10 мин начало рекристаллизации фиксируется при 370°C, а при более низких температурах новые зерна не обнаруживаются.

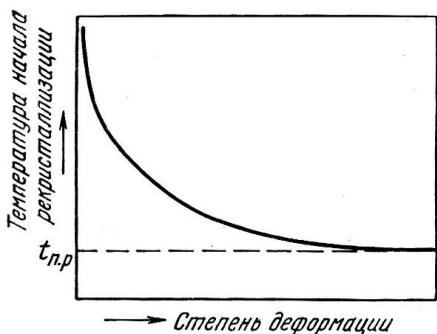


Рис. 11. Влияние степени деформации на температуру начала рекристаллизации

Другой фактор, сильно влияющий на температуру начала рекристаллизации, - степень деформации при обработке давлением. С увеличением степени деформации температура начала рекристаллизации снижается (рис. 11). Объясняется это тем, что с увеличением степени деформации растут плотность дислокаций и энергия, накопленная при деформации, т. е. возрастает термодинамический стимул рекристаллизации.

Так как плотность дислокаций и соответственно накопленная при деформации энергия с увеличением степени деформации растут с затуханием, то и температура начала рекристаллизации снижается при увеличении степени деформации с затуханием, достигая определенного предела при данном времени отжига (см. рис. 11).

А. А. Бочвар показал, что между температурным порогом



рекристаллизации и температурой плавления металлов имеется простое соотношение: рекристаллизация начинается при температуре, составляющей одинаковую для всех металлов долю от температуры плавления по абсолютной „шкале, а именно

$$T_{п.р} = (0,3-0,4) T_{пл} \quad (6)$$

Коэффициент 0,3-0,4 в этой формуле относится к металлам сравнительно высокой технической чистоты (около 99,99%). Для особо чистых металлов  $T_{п.р} = (0,25-0,3) T_{пл}$

По правилу А. А. Бочвара можно оценить в первом приближении температурный порог рекристаллизации по известной температуре плавления металла. Это бывает необходимо, когда нет справочных данных. Например, можно оценить температуру начала рекристаллизации свинца:  $(327+273) 0,4-273=-33^{\circ}\text{C}$ .

Измельчение исходного (до деформации) зерна приводит к понижению температуры начала рекристаллизации, так как в более мелкозернистом металле больше суммарная площадь высокоугловых границ, где зарождаются центры рекристаллизации, и больше накопленная при деформации энергия.

#### Рост зерен при первичной рекристаллизации

Рекристаллизованные зерна растут путем быстрой миграции их границ в сторону деформированной матрицы. Движущей силой такой миграции является разность в упругой энергии кристаллов по обе стороны от границы из-за разной плотности дислокаций. В отличие от собирательной рекристаллизации при первичной рекристаллизации граница зерна мигрирует в сторону от центра кривизны. Движущаяся высокоугловая граница «выметает» на своем пути дефекты решетки деформированной матрицы, увеличивая объем с более совершенной структурой, с меньшей плотностью дислокаций.

Миграцию высокоугловой границы при рекристаллизации можно рассматривать как результат индивидуального или группового неупорядоченного перехода атомов от деформированного зерна к рекристаллизованному. Атомы по обе стороны от границы при колебательном движении время от времени отрываются от одного зерна и присоединяются к другому. Такой механизм по своей природе - диффузионный (идет направленная самодиффузия атомов перпендикулярно границе).

### **1.2.6. Собирательная рекристаллизация**

По окончании первичной рекристаллизации, когда исчезают деформированные зерна, энергия Гиббса сильно понижена, одна-



ко структура остается нестабильной из-за развитой поверхности границ рекристаллизованных зерен и неуравновешенности поверхностного натяжения на этих границах.

Рассмотрим зеренное строение металла в виде двумерной модели. В стыке трех зерен (рис. 12, а) силы поверхностного натяжения должны быть уравновешены. В металле или однофазном сплаве поверхностное натяжение на всех высокоугловых границах примем примерно одинаковым. Тогда силы поверхностного натяжения  $\gamma$ , приложенные вдоль границ зерен, будут уравновешены при условии, что  $\gamma=2\cos\Theta/2$  или  $\cos \Theta/2=1/2$  и  $\Theta/2=60^\circ$ .

Следовательно, равновесной конфигурации отвечает встреча трех зерен с углами при вершине  $120^\circ$ .

В двумерной модели зерна - правильные шестиугольники с прямыми сторонами, образующие гексагональную сетку границ, соответствуют равновесию сил поверхностного натяжения. Такая сетка границ механически стабильна.

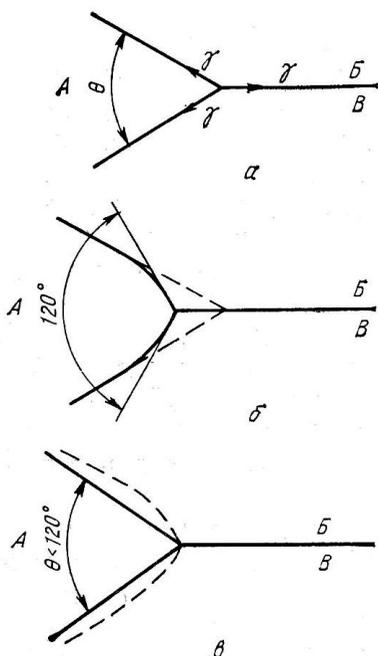


Рис. 12. Схема границ на стыке трех зерен в разные моменты отжига:  
 а - до отжига; б - после установления равновесия сил поверхностного натяжения в тройной точке путем искривления границ;  
 в - после выпрямления границ, нарушившего равновесие в тройной точке

В реальном металле при первичной рекристаллизации зерна приходят в соприкосновение между собой в разные моменты времени в разных точках своей поверхности и по окончании первичной рекристаллизации они имеют неправильную форму, разные размеры и разное число граней.

В плоской модели такие зерна изображаются многоугольниками с разным числом сторон, например 3, 4, 6, 10, 50 и т.д. (рис. 13).

Для соблюдения указанного выше условия равновесия сил поверхностного натяжения в тройных стыках зерна с числом сторон меньше шести должны иметь границы, обращенные вогнутостью в сторону зерна, а при числе сторон больше шести границы должны быть обращены вогнутостью в сторону соседей.

Границы искривляются миграцией с одновременным перемещением точки тройного стыка. На рис. 20,б сплошные линии изображают искривленные границы в равновесном тройном стыке после такой миграции, а пунктирные – исходное положение границ в неравновесном тройном стыке. Но искривленные границы нестабильны.

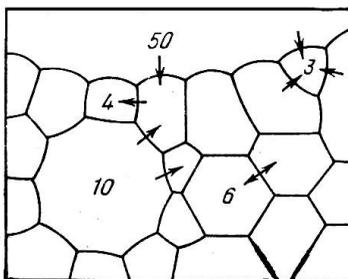


Рис. 13. Плоская модель строения металла из зерен с разным числом границ (стрелки указывают направление миграции границ)

Под действием поверхностного натяжения они стремятся уменьшить длину. Каждая граница выпрямляется миграцией в направлении центра ее кривизны. Эти направления на рис. 13 указаны стрелками. На рис. 12, в сплошные линии изображают спрямленные границы, а пунктирные - их исходное положение в равновесном стыке. Миграция границы направлена к центру кривизны, потому что на вогнутой, поверхности у атома больше связей с соседями из своего зерна, чем на выпуклой. Нескомпенсированный переход атомов через границу и обуславливает рост зерен с вогнутыми границами за счет зерен с выпуклыми границами.

Термодинамическим стимулом собирательной рекристаллизации является зернограничная энергия, а обязательным условием ее развития - неуравновешенность поверхностного натяжения, стремящегося выпрямить искривленные границы и создать равновесную конфигурацию границ в тройных стыках.

### 1.2.7. Вторичная рекристаллизация

При собирательной рекристаллизации зерна укрупняются более или менее равномерно и металл можно характеризовать одним средним значением размера зерна. Такой рост зерен называется нормальным.

В определенных условиях после отжига обнаруживается структура, состоящая из множества сравнительно мелких зерен примерно одинакового размера и гораздо меньшего числа очень крупных, иногда гигантских зерен, достигающих размера в несколько сантиметров (рис. 14). Такая структура возникает в результате неравномерного роста зерна, называемого вторичной рекристаллизацией: большинство зерен укрупняется очень медленно или практически вообще не растет, а отдельные зерна вырастают до больших размеров, «поедая» свое мелкозернистое окружение.

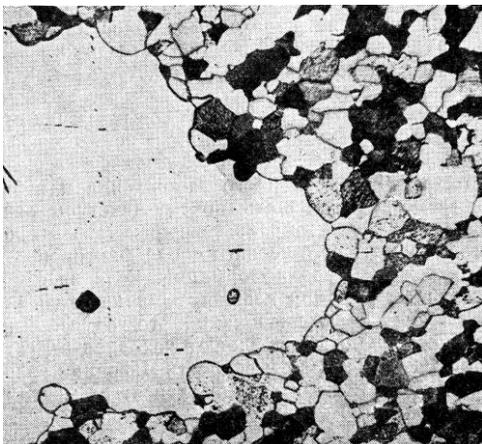


Рис. 14. Граница между мелкими зернами и крупным зерном, образовавшимся в цинке в результате вторичной рекристаллизации во время отжига при 200°C. X60 (Бурке)

Вторичная рекристаллизация начинается с определенной температуры, ниже которой возможна только очень медленная собирательная рекристаллизация.

При температуре 925°C за время 1 ч, превышающее инкубационный период вторичной рекристаллизации, размер отдельных зерен увеличивается примерно в 50 раз, достигая величины 10 мм. Основная же масса зерен при 925°C сохраняет размер около 0,02 мм.

### 1.2.8. Размер рекристаллизованного зерна

Размер рекристаллизованного зерна - одна из важнейших характеристик отожженного металла. Время отжига, как правило, превышает продолжительность первичной рекристаллизации. Поэтому на размер зерна отожженного металла влияют все те факторы, которые сказываются и на первичной, и на собирательной рекристаллизации.

Размер зерна к моменту окончания первичной рекристаллизации зависит от соотношения скорости зарождения центров и линейной скорости роста. Чем больше с.з.ц. и меньше л. с. р., тем мельче получается зерно к моменту окончания первичной рекристаллизации, и наоборот. После окончания первичной рекристаллизации зерна укрупняются вследствие собирательной рекристаллизации. Поэтому на конечный размер зерна влияет также линейная скорость роста кристаллитов при собирательной рекристаллизации (вторичная рекристаллизация пока не рассматривается).

К основным факторам, влияющим на конечный размер рекристаллизованного зерна, относятся температура и время отжига,



степень деформации, химический и фазовый составы сплава.

### Влияние степени деформации.

Исключительно сильно на размер зерна в момент окончания первичной рекристаллизации влияет степень деформации (рис. 15).

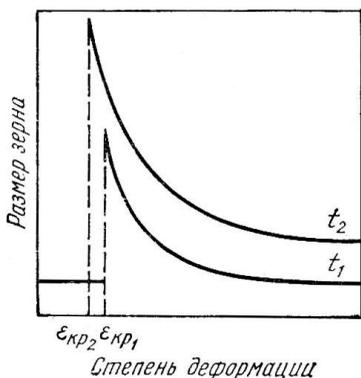


Рис. 15. Влияние степени деформации на размер зерна, полученного при последующем отжиге при двух температурах:  $\epsilon_{кр} \sim$  критическая степень деформации

Так как продолжительность отжига обычно превышает длительность первичной рекристаллизации, то графики, подобные представленному на рис. 15, отображают влияние степени деформации на конечный размер зерна, полученный после собирательной рекристаллизации. Последняя лишь укрупняет зерно и качественно не меняет характера зависимости размера кристаллитов от степени деформации в момент окончания первичной рекристаллизации. При сравнительно небольшой критической деформации (обычно от 1 до 15%) при отжиге вырастает очень крупное зерно, иногда достигающее нескольких сантиметров. Механизм образования крупного зерна при критической деформации качественно отличен от механизма рекристаллизации в закритической области, т. е. при более высоких степенях деформации.

Структурные изменения при отжиге деформированного металла после критической деформации и близких к ней до- и за-критических деформаций наиболее подробно экспериментально изучены и проанализированы С. С. Гореликом. Эти изменения состоят в следующем.

При отжиге после докритических деформаций происходит полигонизация, а также перемещение высокоугловых границ деформированных зерен на небольшие расстояния, составляющие всего лишь сотые - десятые доли размера зерен.

С увеличением степени деформации в докритической области возрастает неоднородность наклепа разных зерен. Критическая степень деформации соответствует состоянию, когда эта неоднородность становится столь большой, что из-за разности в



накопленной объемной энергии (плотности дислокаций) соседних зерен при нагреве идет быстрая миграция отдельных границ на расстояния, соизмеримые с размером зерен, т. е. отдельные исходные зерна растут за счет соседних, несколько сильнее наклепанных зерен.

Общая плотность дислокаций и избыток дислокаций одного знака при критической деформации еще недостаточны, чтобы вызвать при нагреве образование новых высокоугловых границ и центров первичной рекристаллизации. Следовательно, при отжиге после критической деформации протекает не первичная рекристаллизация, а одни слабодеформированные зерна укрупняются за счет других деформированных зерен, причем движущей силой такой рекристаллизации является разность в объемной энергии неодинаково деформированных соседних зерен.

В области далеко за критических деформаций общая плотность дислокаций и избыток дислокаций одного знака настолько велики, что при отжиге быстро образуется большое число центров первичной рекристаллизации, которая охватывает весь объем металла.

При отжиге после деформаций, ненамного превышающих критическую, когда число центров первичной рекристаллизации еще очень мало, конкурируют два процесса: укрупнение зерен вследствие миграции исходных границ и рост новых зерен из центров первичной рекристаллизации. Второй процесс приводит к тому, что средний размер зерен получается меньше, чем при отжиге после критической деформации.

С повышением температуры деформирования критическая деформация, выявляемая при последующем отжиге, возрастает. При более высоких температурах деформирования требуется большее обжатие, чтобы достичь необходимой неоднородности наклепа соседних зерен, так как уже во время самого деформирования происходит возврат, частично устраняющий наклеп.

Можно предположить, что благодаря совершенной текстуре, возникающей при больших степенях деформации, при высокотемпературном отжиге крупные зерна образуются в результате вторичной рекристаллизации, идущей в условиях сильного текстурного торможения.

#### Диаграммы рекристаллизации

Зависимость размера зерна от всех рассмотренных выше факторов невозможно изобразить графически в виде одной диаграммы. Довольно большое распространение получили пространственные диаграммы рекристаллизации, показывающие

зависимость размера зерна металла или сплава от степени деформации и температуры отжига при определенном времени выдержки (рис. 16). Эти диаграммы дают возможность в самом первом приближении выбрать режим отжига для получения желательной структуры.

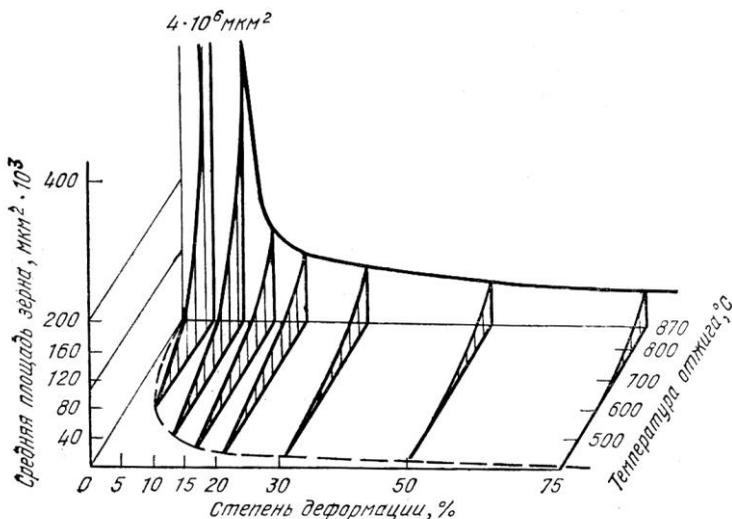


Рис. 16. Диаграмма рекристаллизации электролитического железа. Исходная обработка: ковка и отжиг при  $930^{\circ}\text{C}$ . Окончательная обработка: холодное осаживание и отжиг 1ч (Обергоффер, Ортель)

На нижней горизонтальной плоскости диаграммы рекристаллизации часто приводят кривую зависимости температуры начала рекристаллизации от степени деформации (см. пунктир на рис. 16).

Пользуясь диаграммами рекристаллизации, необходимо строго учитывать те условия, при которых они получены, а именно: время отжига, содержание примесей, исходный размер зерна, скорость нагрева при отжиге, вид обработки давлением и др. Поэтому каждую диаграмму рекристаллизации следует сопровождать подробными сведениями об исходном состоянии и окончательной обработке металла. Так как весьма небольшие колебания в содержании примесей, а также различные неучитываемые факторы существенно сказываются на размере зерна, то это в значительной мере снижает ценность диаграмм рекристаллизации как количественных характеристик металла. Эти диаграммы дают



скорее полуколичественные данные, позволяющие ориентироваться в том, как степень деформации и температура отжига влияют на размер зерна металла или сплава.

#### Разнозернистые структуры

После рекристаллизационного отжига в разных участках изделия зерно может быть примерно одинаковым по размеру (например, только мелким или только крупным), но может наблюдаться и нежелательная разнозернистость. Основные ее формы: 1) равномерная разнозернистость - закономерное чередование по всему объему крупных и мелких зерен; 2) зональная разнозернистость - расположение крупных зерен в определенных зонах изделия; 3) строчечная разнозернистость - вытянутость крупных зерен обычно вдоль направления главной деформации; 4) островная разнозернистость - группы очень крупных или очень мелких зерен, незакономерно распределенные по объему изделия.

Причины и условия появления разнозернистости весьма многообразны и могут различаться даже в случае одного типа разнозернистости в разных сплавах и изделиях.

Равномерная разнозернистость может возникнуть на стадии незавершенной вторичной рекристаллизации.

Строчечное расположение дисперсных частиц в деформированном изделии может вызвать строчечную разнозернистость при рекристаллизационном отжиге.

Зональная ликвация в слитке приводит к макронеоднородности по химическому составу в деформированном изделии, и в участках разного состава с разной скоростью идут первичная, собирательная и вторичная рекристаллизации, вызывая зональную или островную разнозернистость.

Регулируя условия кристаллизации слитка, режим его гомогенизационного отжига, условия обработки давлением, а также состав сплава, можно бороться с появлением разнозернистости. Из-за многообразия причин и форм проявления разнозернистости для конкретных изделий приходится разрабатывать свою технологию производства, обеспечивающую получение равномерной зернистой структуры.

### **1.2.9. Изменение свойств металла при дорекристаллизационном и рекристаллизационном отжиге**

При отжиге наклепанного металла свойства изменяются обратно тому, как они изменялись при холодной деформации, а



именно показатели сопротивления деформированию (временное сопротивление, предел текучести, твердость) уменьшаются, а показатели пластичности (относительное удлинение и сужение) возрастают.

#### Разупрочнение при отжиге

В зависимости от температуры и продолжительности отжига в металле с той или иной полнотой проходят разные структурные изменения и соответственно по-разному протекает разупрочнение.

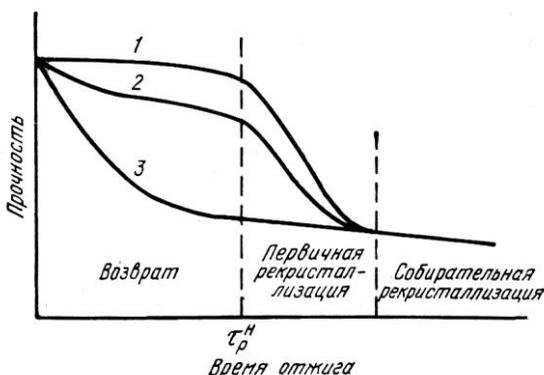


Рис. 17. Схемы зависимостей прочностных свойств наклепанного металла от времени изотермического отжига

На рис. 17 схематично показаны три типовых случая изменения прочностных свойств с увеличением продолжительности отжига при постоянной температуре. В инкубационный период до начала первичной рекристаллизации, когда происходит только возврат, наклеп может практически совсем не уменьшаться (кривая 1), частично уменьшаться (кривая 2) и полностью сниматься (кривая 3).

Вторичная рекристаллизация, дающая очень крупное зерно, а также разнотекстурированность снижают показатели пластичности.

#### 1.2.10. Анизотропия свойств отожженного металла

В рекристаллизованном металле с хаотично ориентированными кристаллитами векторные свойства отдельных монокристаллов статистически усредняются по всем направлениям в макрообъеме поликристалла. При наличии текстуры рекристаллизации отожженный металл анизотропен. Его анизотропия проявляется тем сильнее, чем совершеннее текстура. Чаще всего анизотропия свойств вредна, но в отдельных случаях требуется получить изделие, в котором какое-то свойство должно быть усилено в определенном направлении. Получение отожженного изотропного металла, или наоборот, металла с ярко выраженной анизо-



тропией свойств - важная научная и техническая задача.

### Текстурированная трансформаторная сталь

Важным примером промышленного материала, в котором текстура рекристаллизации полезна, может служить трансформаторная сталь. Стальной лист в сердечнике трансформатора непрерывно перемагничивается. Около 0,4% общего расхода электроэнергии теряется на нагревание сердечников трансформаторов.

Высокий к. п. д. трансформаторов обеспечивается минимальными потерями на перемагничивание вдоль направления магнитопровода.

Трансформаторная сталь содержит 2,8-3,5% Si и минимально возможное количество углерода. Магнитные свойства монокристалла кремнистого железа сильно анизотропны: магнитная проницаемость  $\mu_{\max}$  вдоль направления  $\langle 100 \rangle$  в 30 раз больше, чем вдоль направления  $\langle 111 \rangle$ . С середины 30-х годов начали разрабатывать технологию получения трансформаторной стали с резко выраженной текстурой рекристаллизации, которая обеспечивает наиболее высокую магнитную проницаемость в направлении прокатки и минимальные потери на гистерезис, при этом ухудшаются магнитные свойства в других направлениях. Магнитопровод из текстурированной стали изготавливают так, что направление прокатки листа совпадает с направлением магнитного потока.

В настоящее время промышленность все в больших масштабах производит холоднокатаную трансформаторную сталь с острой ребровой текстурой  $\{110\}\langle 100 \rangle$ , называемой текстурой Госса.

Промышленный лист толщиной 0,2-0,5 мм с ребровой текстурой получают холодной прокаткой, отжигом при  $\sim 850^\circ\text{C}$  и высокотемпературным длительным отжигом при  $\sim 1100^\circ\text{C}$  в водороде.

Холоднокатаные (и отожженные) трансформаторные стали с ребровой текстурой практически вытеснили изотропные горячекатаные в производстве сердечников силовых трансформаторов. Их применение позволяет уменьшить массу и габариты мощных трансформаторов на 20-25% и сильно снижает потери электроэнергии в народном хозяйстве.



## ТЕМА 2. ОТЖИГ ВТОРОГО РОДА

Отжиг 2-го рода основан на использовании диффузионных (нормальных) фазовых превращений при охлаждении металлов и сплавов.

Принципиальную возможность применения к сплаву отжига 2-го рода можно установить по диаграмме состояния. В твердом состоянии протекают разнообразные фазовые превращения: полиморфное, эвтектоидное, растворение одной фазы в другой при нагреве и обратное выделение при охлаждении и др.

Отжиг 2-го рода можно проводить с полным изменением фазового состава, когда фазы, существовавшие при комнатной температуре, исчезают при нагреве, а фаза, стабильная при повышенной температуре, исчезает при охлаждении. Примером являются превращение перлита в аустенит и распад аустенита с образованием перлита.

Если изменение фазового состава связано только с переменной растворимостью компонентов в твердом состоянии, то основная фаза, в которой растворяется избыточная фаза, стабильна и при низких, и при высоких температурах. В сплавах этого типа при нагреве и охлаждении изменяется только количественное соотношение фаз (включая полное исчезновение одной из них при нагреве). Примером являются переход  $\text{CuAl}_2$  в алюминиевый раствор при нагреве и выделение этого интерметаллида из твердого раствора при охлаждении.

Основные параметры отжига 2-го рода: температура нагрева, время выдержки при этой температуре и скорость охлаждения. Температура нагрева и время выдержки должны обеспечить необходимые структурные изменения, например полное растворение избыточной фазы. Скорость охлаждения должна быть достаточно мала, чтобы при понижении температуры успели пройти обратные фазовые превращения, в основе которых лежит диффузия (или самодиффузия). Обычно при отжиге изделия охлаждают вместе с печью или на воздухе вне печи.

Так как отжиг 2-го рода основан на использовании фазовых превращений в твердом состоянии, то вначале рассмотрим общие закономерности таких превращений.

### 2.1. Общие закономерности фазовых превращений в твердом состоянии

#### 2.1.1. Термодинамика фазовых превращений

Как известно, при постоянных температуре и давлении



все самопроизвольные процессы, в системе идут в сторону уменьшения энергии Гиббса. Равновесное состояние характеризуется минимальным значением энергии Гиббса. Энергия Гиббса (или изобарно-изотермический потенциал), являющаяся характеристической функцией системы, определяется следующим соотношением:

$$G = H - TS \quad (7)$$

где  $H$  - энтальпия;  $S$  - энтропия;  $T$  - температура.

Из обобщенного уравнения первого и второго законов термодинамики следует, что  $(\partial G/\partial T)_p = -S$  и  $(\partial^2 G/\partial T^2)_p = -(\partial S/\partial T)_p < 0$ , т. е. и первая, и вторая производные - отрицательные величины. Это означает, что с ростом температуры энергия Гиббса всегда уменьшается, а кривые, показывающие зависимость энергии Гиббса от температуры (рис. 18), должны быть обращены вогнуто-стью к оси температур (а не наоборот, как их часто неверно изображают). Рассмотрим фазовое превращение в однокомпонентной системе, в частности полиморфное превращение в металле.

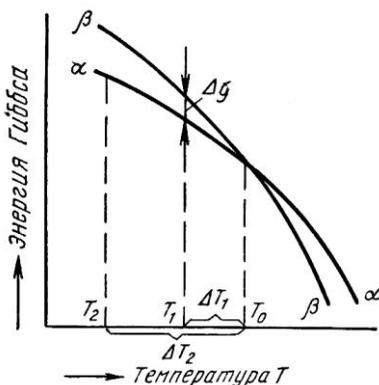


Рис. 18. Зависимость энергии Гиббса двух фаз от температуры

Если две фазы однокомпонентной системы могут находиться в равновесии, то кривые энергий Гиббса этих фаз должны пересекаться (см. рис. 18). Точка пересечения кривых показывает равенство энергий Гиббса двух фаз и соответствует температуре их устойчивого равновесия ( $T_0$ ). Из графика на рис. 18 видно, что ниже температуры  $T_0$   $\alpha$ -фаза обладает меньшей энергией Гиббса, чем  $\beta$ -фаза. Так как система стремится уменьшить свою энергию Гиббса, то при охлаждении  $\beta$ -фаза должна при температурах ниже  $T_0$  превратиться в  $\alpha$ -фазу.

Температура превращения при охлаждении лежит ниже, чем температура обратного фазового превращения при нагреве. Это явление называется тепловым гистерезисом превращения. Например, белое олово превращается в серое только при сильных морозах, хотя температура равновесия белой и серой модификаций равна  $+13^\circ\text{C}$ . Разность



вого равновесия двух фаз ( $T_0$ ) и фактической температурой превращения при охлаждении называется степень переохлаждения ( $\Delta T$ ). Степень переохлаждения растет с увеличением скорости охлаждения. Следовательно, переохлаждение связано с какими-то затруднениями в фазовом превращении.

Г. Тамман ввел количественные характеристики процесса кристаллизации расплава - число центров, возникающих в единицу времени в единице объема, т. е. скорость зарождения центров (с. з. ц.) и линейную скорость роста кристаллов из этих центров (л. с. р.). С увеличением переохлаждения обе эти характеристики растут, достигают максимума и затем падают до нуля. Графики зависимости скорости зарождения центров кристаллизации и линейной скорости роста кристаллов от переохлаждения называют кривыми Таммана. Они показаны на рис. 19.

Позднее было установлено, что кристаллизационные процессы образования фаз в твердом состоянии подчиняются тем же общим закономерностям, что и процессы кристаллизации жидкости.

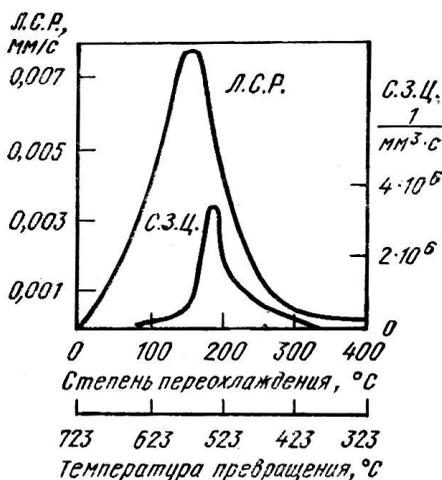


Рис. 19. Зависимость скорости зарождения центров и линейной скорости роста перлитных колоний от степени переохлаждения в стали с 0,8% С (по И. Л. Миркину)

Зависимости, полученные экспериментально, можно объяснить, используя представления термодинамики и статистической физики.

При образовании частиц  $\alpha$ -фазы энергия Гиббса системы должна уменьшиться, так как при температуре  $T_1$  новая фаза более устойчива и обладает меньшей энергией Гиббса, чем исходная  $\beta$ -фаза. Уменьшение энергии Гиббса при образовании одного кристаллика  $\alpha$ -фазы  $\Delta G_{об} = V\Delta g$ , где  $V$  - объем этого кристаллика,  $\Delta g$  - разность удельных энергий Гиббса двух фаз при температуре  $T_1$  (см. рис. 18).

С появлением нового кристалла связано возникновение поверхности раздела между новой фазой и исходной, на создание

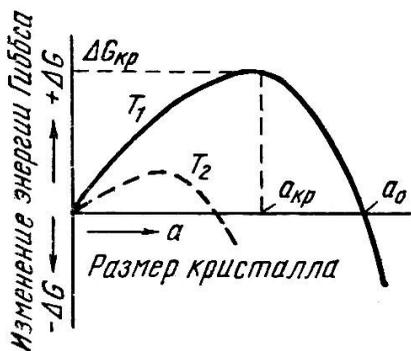


которой затрачивается работа. Поверхностная (точнее - межфазная) энергия кристалла  $\Delta G_{\text{пов}} = s \gamma$ , где  $s$  - площадь поверхности кристалла, а  $\gamma$  - межфазная энергия единицы поверхности (поверхностное натяжение).

Таким образом, при образовании частицы новой фазы внутри материнской энергия Гиббса системы, с одной стороны, должна уменьшиться вследствие перехода некоторого объема  $\beta$ -фазы в более устойчивую  $\alpha$ -фазу, а с другой - увеличиться - вследствие образования поверхности раздела с избыточной межфазной энергией. В итоге действительное изменение энергии Гиббса при образовании одного кристаллика выразится алгебраической суммой:

$$\Delta G = -\Delta G_{\text{об}} + \Delta G_{\text{пов}} \quad \text{или} \quad \Delta G = -V \Delta g + s \gamma \quad (8)$$

Если принять, что форма кристаллика кубическая, то тогда  $\Delta G = -a^3 \Delta g + 6a^2 \gamma$ , где  $a$  - длина ребра куба. Все последующие выводы могут быть получены и для кристаллов любой другой формы. Так как  $\Delta g$  и  $\gamma$  постоянны для данной температуры  $T_1$ , то  $\Delta G$  является функцией размера кристалла (рис. 20).



Физический смысл этой зависимости состоит в следующем: чем меньше частица, тем больше отношение ее поверхности к объему. Например, для куба если  $a = 10$ , то  $s/V = (6 \cdot 10^2)/10^3 = 0,6$ ; если  $a = 1$ , то  $s/V = (6 \cdot 1^2)/1^3 = 6$ . Следовательно, чем меньше частица, тем большая доля от общей энергии приходится на межфазную энергию.

Рис. 20. Зависимость изменения энергии Гиббса при образовании кристалла от его размера ( $T_2 < T_1$ ; см. рис. 35)

Если возникает частица с размером меньше, некоторого  $a_0$ , то приращение энергии Гиббса вследствие образования новой поверхности ( $+\Delta G_{\text{пов}}$ ) перекрывает уменьшение энергии Гиббса, происходящее в результате перехода части объема материнской фазы в более устойчивую модификацию ( $-\Delta G_{\text{об}}$ ) и в целом энергия Гиббса системы увеличивается ( $+\Delta G$ ). Чем больше размер частицы по сравнению с некоторым критическим размером  $a_{\text{кр}}$ , тем меньше сказывается межфазная энергия, а возникнове-



ние кристаллов с размером больше  $a_0$  приводит к уменьшению энергии Гиббса системы ( $-\Delta G$ ) (см. рис. 20).

Если появился кристаллик новой фазы с размером меньше критического, то дальнейший его рост должен сопровождаться увеличением энергии Гиббса. Такой кристаллик термодинамически неустойчив, он рассасывается в исходной фазе. Если же каким-либо путем возникает кристаллик с размерами больше  $a_{кр}$ , то он может самопроизвольно расти, так как его рост сопровождается уменьшением энергии Гиббса. Следовательно, центрами кристаллизации являются только способные к самопроизвольному росту зародыши новой фазы, имеющие размеры не меньше некоторой критической величины  $a_{кр}$ .

Критический размер зародыша определяем, приравняв к нулю первую производную от  $\Delta G$  по  $a$ , так как при  $a = a_{кр}$  функция проходит через максимум:

$$\frac{d\Delta G}{da} = -3a_{кр}^2 \Delta g + 12a_{кр} \gamma = 0,$$

откуда  $a_{кр} = 4\gamma/\Delta g$ . (9)

Так как при увеличении степени переохлаждения поверхностное натяжение  $\gamma$  практически не изменяется, а  $\Delta g$  непрерывно растет (см. рис. 18), то критический размер зародыша уменьшается с ростом переохлаждения, что отображено на рис. 37, на котором пунктирная кривая соответствует большему переохлаждению.

Теперь остается выяснить, каким образом внутри материнской фазы сразу возникает частица с размерами не меньше определенного критического значения.

На образование критического зародыша затрачивается работа ( $+\Delta G_{кр}$ ), так как образуется поверхность раздела фаз (см. рис. 20). Эту работу можно выразить через  $\Delta g$  и  $\gamma$ :

$$\Delta G_{кр} = -a_{кр}^3 \Delta g + 6a_{кр}^2 \gamma \tag{10}$$

Подставляя сюда значение  $a_{кр}$  из выражения (9), получим

$$\Delta G_{кр} = -(4\gamma/\Delta g)^3 \Delta g + 6 (4\gamma/\Delta g)^2 \gamma$$

т. е.  $\Delta G_{кр} = 32\gamma^3/(\Delta g)^2$  (11)

Так как с увеличением степени переохлаждения величина  $\gamma$  практически не изменяется, а  $\Delta g$  растет (см. рис. 18), то работа образования критического зародыша с ростом переохлаждения быстро уменьшается (обратно пропорционально квадрату  $\Delta g$ ).

Работу образования критического зародыша при заданном переохлаждении можно выразить через поверхностную энергию.



Из формулы (9) следует, что  $\Delta g = 4\gamma/a_{кр}$ . Подставляя это значение в выражение (10), получим

$$\Delta G_{кр} = -a_{кр}^3 \frac{4\gamma}{a_{кр}} + 6a_{кр}^2 \gamma = \frac{6a_{кр}^2 \gamma}{3}$$

Так как  $6a_{кр}^2$  - это площадь поверхности зародыша  $s$ ,

$$\frac{1}{3} \tag{12}$$

то  $\Delta G_{кр} = \frac{1}{3} s \gamma$

Таким образом, работа образования критического зародыша равна одной трети его межфазной энергии. Так как поверхностное натяжение на разных гранях кристалла различно, то, строго говоря, в формуле для работы образования критического зародыша следует вместо  $s \gamma$  поставить сумму  $s_1 \gamma_1 + s_2 \gamma_2 + \dots + s_n \gamma_n$ , где  $n$  - число граней. Остальные две трети межфазной энергии компенсируются уменьшением объемной энергии Гиббса.

Откуда же берется в замкнутой системе энергия, требуемая для образования критического зародыша?

В кристалле колеблющиеся атомы непрерывно обмениваются между собой кинетической энергией. Из-за хаотичности теплового движения энергия распределена между атомами неравномерно. В определенный момент энергия разных атомов различна, а для одного атома она меняется от одного момента времени к другому. Всегда имеются атомы и группы атомов, кинетическая энергия которых больше или меньше средней величины.

Отклонение энергии от среднего значения называется флуктуацией энергии. Флуктуационное повышение энергии в группе атомов материнской фазы может обеспечить работу образования критического зародыша. Критический зародыш образуется там, где участок материнской фазы размером не меньше критического обладает повышенной энергией не ниже определенного уровня.

Таким образом, хотя у решетки новой фазы запас энергии Гиббса меньше, чем у решетки материнской фазы, переход от одной фазы к другой при образовании центра кристаллизации происходит через промежуточное состояние с повышенной энергией Гиббса, большей, чем у исходной фазы.

Теперь можно объяснить зависимость скорости зарождения центров новой фазы от переохлаждения. С увеличением степени



переохлаждения уменьшаются размер критического зародыша и работа его образования. Следовательно, чем больше степень переохлаждения, тем меньшая по уровню энергии и геометрическим размерам требуется флуктуация, на базе которой образуется критический зародыш, и тем больше число таких флуктуации. Поэтому с ростом степени переохлаждения увеличивается число критических зародышей, возникающих в единицу времени в единице объема в результате флуктуации энергии. Их число должно быть

$$-\Delta G_{\text{кр}} / kT$$

пропорционально фактору  $e$

Критический зародыш становится центром кристаллизации только тогда, когда он присоединяет к себе один или несколько атомов от материнской фазы. Частота присоединения атомов к зародышу пропорциональна фактору  $e^{-Q/kT}$ , где  $Q$  - энергия активации перехода атома через границу раздела фаз.

Следовательно, скорость зарождения центров кристаллизации, зависящую от вероятности образования определенных энергетических флуктуации и вероятности присоединения атомов к критическим зародышам, можно представить следующим выражением:

$$J = A e^{-\Delta G_{\text{кр}}/kT} e^{-Q/kT} \quad (13)$$

При температуре равновесия двух фаз  $T_0$ , когда степень переохлаждения  $\Delta T = 0$  и движущая сила превращения  $\Delta g = 0$  (см. рис. 35), в соответствии с выражением (9)  $\alpha_{\text{кр}} = \infty$  и превращение не может развиваться [множитель  $e^{-\Delta G_{\text{кр}}/kT}$  в уравнении (13) равен нулю].

С увеличением степени переохлаждения быстро уменьшается работа образования критического зародыша  $\Delta G_{\text{кр}}$  и соответственно быстро нарастает число энергетических флуктуации, на базе которых возникают критические зародыши.

Однако одновременно с понижением температуры уменьшается вероятность присоединения атомов к критическому зародышу. Энергия активации  $Q$  не зависит от температуры, и множитель  $e^{-Q/kT}$  в формуле (13) быстро уменьшается при снижении температуры, стремясь к нулю, когда температура приближается к абсолютному нулю.

Таким образом, с одной стороны, с увеличением степени переохлаждения возрастает разность объемных энергий Гиббса - движущая сила превращения, уменьшаются критический размер зародыша и работа его образования, что способствует увеличению с. з. ц. С другой стороны, с ростом степени переохлаждения уменьшается подвижность атомов, что затрудняет образова-



ние центров кристаллизации.

В результате совместного влияния двух противоположно действующих факторов кривая Таммана проходит через максимум. Важно, что с. з. ц. может стать ничтожно малой при температурах, далеких от абсолютного нуля (см. рис. 12). Создавая достаточно большое переохлаждение, мы можем подавить диффузионное превращение в твердом состоянии, на чем и основана закалка сплавов.

Во время превращения в твердом состоянии действует еще один фактор, затрудняющий зарождение центров превращения. Новая фаза всегда отличается от исходной структурой и удельным объемом. Так как превращение развивается в упругой кристаллической среде, то изменение удельного объема при этом вызывает появление энергии упругой деформации в одной или обеих фазах, что затрудняет превращение и повышает энергию Гиббса. Следовательно, в изменение энергии Гиббса при превращении в твердом состоянии вносит положительный вклад некоторая упругая составляющая  $\Delta G_{упр}$ , которую необходимо учесть в выражении (8):

$$\Delta G = -\Delta G_{об} + \Delta G_{пов} + \Delta G_{упр} \quad (14)$$

Слагаемое,  $\Delta G_{упр}$  которое не было учтено при выводе формул (9), (11), (12) и (13), качественно не меняет заключения о характере зависимости изменения энергии Гиббса при изотермическом превращении  $\Delta G$  от размера зародыша (см. рис. 20) и о характере зависимости с. з. ц. от степени переохлаждения (см. рис. 19). Это слагаемое лишь влияет на величины  $\Delta G_{кр}$  и  $J$ . Иногда такое влияние может быть очень сильным. Например, из-за увеличения удельного объема на 25% превращение белого олова в серое связано с возникновением столь большой величины  $\Delta G_{упр}$ , что оно начинает самопроизвольно развиваться только на морозе при  $-20^\circ\text{C}$ , и то весьма редко (температура равновесия обеих модификаций олова  $+13^\circ\text{C}$ ).

Анализ, аналогичный приведенному для с. з. ц., позволяет теоретически объяснить характер зависимости линейной скорости роста кристаллов от степени переохлаждения.

Максимумы скорости зарождения и линейной скорости роста соответствуют разным степеням переохлаждения, причем восходящая ветвь кривой скорости зарождения сдвинута в сторону больших переохлаждений (см. рис. 19).

Скорость зарождения центров и линейная скорость роста кристаллов определяют суммарную скорость фазового превращения.

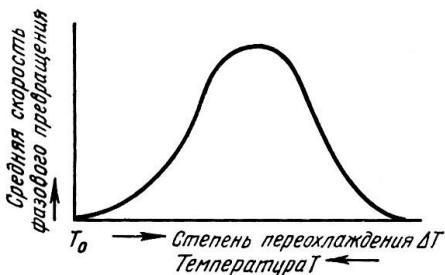


Рис. 21. Зависимость средней скорости фазового превращения от степени переохлаждения

Средняя скорость изотермического фазового превращения вначале растет с увеличением степени переохлаждения, достигает максимума и затем падает (рис. 21). Среднюю скорость фазового превращения экспериментально определяют как обратную величину времени полного изотермического превращения.

Приведенный в этой главе термодинамический анализ образования зародышей новой фазы относился к изотермическим условиям.

Скорости зарождения и линейного роста участков новой фазы экспериментально также измеряют при определенных переохлаждениях. В практике же термической обработки наибольший удельный вес занимают процессы с непрерывным охлаждением. Это не обесценивает наши выводы, полученные для изотермического фазового превращения, так как при непрерывном охлаждении металл проходит через бесчисленное множество степеней переохлаждения. Чем быстрее охлаждается металл, тем меньше успевает образовываться центров кристаллизации новой фазы при каждой степени переохлаждения и тем сильнее переохлаждается материнская фаза.

### 2.1.2. Роль строения межфазных границ при фазовых превращениях

Межфазная энергия на границе зародыша с исходной фазой зависит от строения этой границы. Различают три типа межфазных границ: когерентные, полукogerентные и некогерентные.

На когерентной границе решетка одной фазы плавно переходит в решетку другой фазы (рис. 22, а): атомные плоскости не прерываются на такой границе, а лишь несколько изгибаются, как бы продолжаясь в другой фазе. Эта упругая деформация, называемая когерентной, обеспечивает плавную сопряженность решеток двух фаз, межатомные расстояния в которых всегда различны. Если новая фаза жестче исходной, то когерентная деформация сосредоточивается в основном в исходной фазе, и наоборот.



Если между кристаллами двух фаз имеется когерентная граница или, коротко, когерентность, то обе фазы (и их кристаллы) также называют когерентными. Если при фазовом превращении обеспечивается когерентность фаз то это означает, что соседи любого атома в исходной фазе остаются соседями этого же атома в новой фазе.

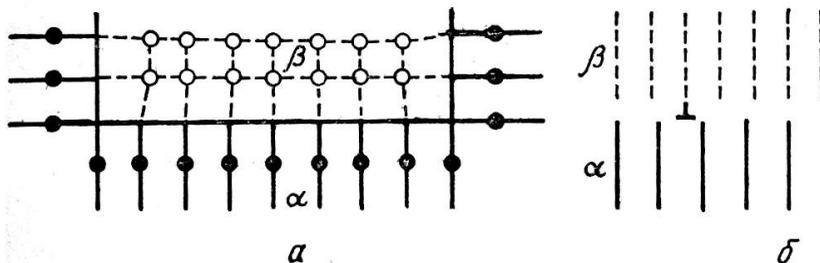


Рис. 22. Схемы строения когерентной (а) и полукogerентной (б) границ между кристаллами фаз  $\alpha$  и  $\beta$

Несоответствие двух решеток может быть скомпенсировано за счет когерентных деформаций только в том случае когда разница в межатомных расстояниях сопрягающихся фаз достаточно мала.

На рис. 22, а видно, что при удалении от его центра к краям изгиб вертикальных атомных плоскостей нарастает.

Вполне очевидно, что с увеличением площади когерентной границы должна нарастать и упругая деформация на ней. Поэтому чисто когерентная межфазная граница возможна только на сравнительно небольшой поверхности раздела фаз, и тем меньшей, чем больше несоответствие их решеток. При увеличении размера зародыша может быть достигнут момент, когда компенсация несоответствия решеток двух фаз становится энергетически более выгодной не в результате когерентной деформации по всей поверхности раздела, а частично за счет дислокаций (рис. 22, б). Эти дислокации называют структурными или дислокациями несоответствия. В промежутках между ними соблюдается когерентность решеток двух фаз. Межфазную границу, имеющую такое строение, называют полукogerентной. Если, например, степень несоответствия двух решеток  $\varepsilon = (a\alpha - a\beta)/a\beta = 0,01$ , а вектор Бюргерса структурных дислокаций равен одному межатомному расстоянию в плоскости сопряжения, то для компенсации указан-



ного несоответствия решеток на полукогерентной границе дислокации должны отстоять одна от другой на  $1/0,01 = 100$  межатомных расстояний. Чем больше степень несоответствия решеток, тем выше плотность дислокаций на полукогерентной границе. При большой степени несоответствия решеток двух фаз расстояние между структурными дислокациями настолько уменьшается, что они теряют свою индивидуальность (их ядра сливаются). Такая межфазная граница называется некогерентной так же, как и сами фазы, разделяемые этой границей. Из сказанного следует, что прототипом некогерентной границы является высокоугловая граница зерен одной фазы, а прототипом полукогерентной - малоугловая граница.

Согласно оценочным расчетам, межфазная энергия когерентной границы не превышает  $200 \text{ мДж/м}^2$ , у полукогерентной равна  $200\text{-}500 \text{ мДж/м}^2$ , а у некогерентной составляет  $500\text{-}1000 \text{ мДж/м}^2$ . Следовательно, при прочих равных условиях работа образования критического зародыша, имеющего когерентные границы, должна быть самой низкой, а скорость образования таких зародышей - наиболее высокой.

На рис. 22 видно, что решетка зародышей, отделенных от исходной фазы когерентной или полукогерентной границей, всегда кристаллографически ориентирована определенным образом по отношению к решетке исходной фазы. Отсюда не следует делать обратного вывода, что две фазы с закономерной взаимной ориентацией их решеток обязательно когерентны. Во-первых, решетка некогерентной фазы может обладать закономерной ориентировкой по отношению к решетке исходной фазы, так как вначале зародыш новой фазы имел полукогерентную границу, затем при росте кристалла межфазная граница стала некогерентной, а ориентировка его сохранилась прежней. Во-вторых, если зародыш с самого начала имеет некогерентную границу, то также возможна закономерная ориентировка его решетки по отношению к решетке исходной фазы. Ориентированное превращение подчиняется общей закономерности, сущность которой была наиболее развернуто сформулирована П. Д. Данковым как принцип ориентационного и размерного соответствия: «Химическое превращение на поверхности твердого тела развивается таким образом, чтобы конфигурация атомов исходной твердой фазы сохранялась (или почти сохранялась) и в новой твердой фазе. Возникающая при указанном процессе кристаллическая решетка новой фазы сопрягается с кристаллической решеткой исходной фазы подобными кристаллическими плоскостями, параметры которых



отличаются друг от друга минимально». Причина закономерной ориентации двух фаз с термодинамической точки зрения состоит в том, что при кристаллизации в анизотропной среде «минимум поверхностной энергии обеспечивается при максимальном сходстве в расположении атомов на соприкасающихся гранях старой и новой фаз» (С. Т. Конобеевский).

Принцип структурного соответствия дает одно из объяснений появлению вытянутых, закономерно ориентированных кристаллов новой фазы. На шлифе они расположены параллельно один другому или составляют определенный угол. Такую структуру называют видманштеттовой по имени австрийского исследователя А. Видманштеттена, который одним из первых наблюдал в 1808 г. на железоникелевом метеорите характерный рисунок из переплетающихся полос.

### 2.1.3. Гомогенное и гетерогенное зарождение фаз

Зарождение новой фазы, происходящее совершенно случайным образом в разных местах объема исходной фазы, называют гомогенным.

Одним из механизмов гомогенного зарождения является флуктуационное образование критических зародышей. Сами флуктуации энергии и концентрации являются результатом хаотичного теплового движения, и возникновение их в разных участках исходной фазы носит вероятностный характер. Поэтому и распределение по объему исходной фазы зародышей, возникших на базе таких флуктуации, также случайно.

Классическая теория гомогенного зарождения была развита применительно к конденсации пара и кристаллизации жидкости. Но уже с самого начала было известно, что эти процессы происходят преимущественно на стенках сосуда или изложницы, а также на взвешенных частицах, т. е. на готовых поверхностях раздела.

В расплаве всегда присутствуют мельчайшие обычно неконтролируемые химическим анализом включения - оксиды, нитриды, карбиды, сульфиды и др. Многочисленные «посторонние» включения служат затравками, и поэтому в обычных условиях мы имеем дело не с самопроизвольным гомогенным зарождением внутри объема чистой жидкости, а с зарождением на имеющихся поверхностях раздела с другими фазами. Поэтому такое зарождение было названо гетерогенным.

Гетерогенное зарождение не противоречит классической



флуктуационной теории образования критических зародышей. Если межфазная энергия на границе зародыша с включением ниже, чем на границе с расплавом, то работа образования критического зародыша будет меньше (меньше числитель в формуле (11)). Повышение скорости зарождения на готовых поверхностях раздела при росте переохлаждения объясняется, как и в случае гомогенной кристаллизации, уменьшением размеров критического зародыша и работы его образования.

В твердом состоянии условия для предпочтительного зарождения в определенных местах еще более благоприятны, так как в исходной фазе имеется множество мест с повышенной энергией Гиббса, которая способствует превращению. Такими местами являются границы зерен и субзерен исходной фазы, дисперсные включения других фаз, дислокации и дефекты упаковки.

Термин «гетерогенное зарождение» был распространен на все случаи предпочтительного зарождения в твердой фазе независимо от природы мест, в которых образуются зародыши.

При гетерогенном зарождении в твердом состоянии можно выделить две причины уменьшения работы образования критического зародыша: 1) пониженную межфазную энергию на готовой границе раздела зародыша и матрицы и 2) полное или частичное исчезновение в исходной фазе дефекта решетки и связанной с ним энергии Гиббса.

Рассмотрим отдельно гетерогенное зарождение в каждом из типовых мест предпочтительного образования зародышей.

#### Зарождение на границах зерен

Облегчение зарождения на границах зерен исходной фазы можно объяснить так же, как и предпочтительное зарождение кристаллов на включениях в расплаве. Это явление можно трактовать и несколько по-иному: при образовании зародыша новой фазы исчезает некоторая часть межзеренной границы и высвобождающаяся при этом избыточная энергия межзеренной границы исходной фазы  $\Delta G_{Gr}$  идет на образование зародыша новой фазы, т. е. на построение межфазной границы и компенсацию возникающей упругой энергии. Выражение (14) можно для этого случая записать в такой форме:

$$\Delta G = -\Delta G_{об} + \Delta G_{пов} + \Delta G_{упр} - \Delta G_{Gr} \quad (15)$$

Следовательно, работа образования критического зародыша из-за отрицательного вклада  $\Delta G_{Gr}$  в общее изменение энергии Гиббса будет понижена.

Имеются и другие причины предпочтительного зарождения на границах зерен. Из курса физической химии известно,



что те или иные компоненты жидкого раствора по-разному влияют на его поверхностное натяжение. Поверхностно-активные элементы, уменьшающие поверхностное натяжение раствора, должны самопроизвольно концентрироваться, адсорбироваться около его поверхности, так как при этом уменьшается энергия Гиббса системы. Поверхностная активность может проявляться не только в жидких, но и в твердых растворах. Растворенные элементы, снижающие энергию Гиббса межкристаллитной границы и обогащающие приграничную зону, называют горофильными. Самопроизвольное обогащение границ зерен растворенным элементом называют равновесной сегрегацией в отличие от неравновесного повышения концентрации твердого раствора вблизи межзеренных границ при дендритной ликвации. Если дендритная ликвация постепенно рассасывается при отжиге, то равновесная сегрегация, наоборот, усиливается с увеличением времени изотермической выдержки. Одной из причин равновесной сегрегации является упругое взаимодействие атомов растворенного элемента с межзеренной границей. В растворах замещения из-за размерного несоответствия атомов компонентов вокруг атомов растворенного элемента решетка искажена. На межзеренной границе атомы расположены неправильно и имеются участки разрежения и сгущения. Атомы растворенного элемента с диаметром, большим, чем у основного металла, будут стремиться попасть в разреженные участки на границе зерен, а атомы растворенного элемента с меньшим диаметром, чем у растворителя, - в участки сгущения на межзеренной границе.

В растворах внедрения атомы растворенного элемента также создают искажения в объеме кристалла из-за того, что их диаметр больше размера пустот решетки, в которых они размещаются. Этим атомам также энергетически более выгодно размещаться на межзеренной границе в разреженных участках.

Таким образом, движущей силой равновесной сегрегации является разность в энергии искажений решетки вокруг атома растворенного элемента в объеме кристалла и на межзеренной границе. Эта разность представляет собой энергию упругой связи атома растворенного элемента с границей зерен  $E$ . От величины  $E$  и от концентрации растворенного элемента в объеме зерна  $C_0$  зависит концентрация его на границе:



$$C_{гр} = \frac{C_0 e^{E/kT}}{1 + C_0 e^{E/kT}} \quad (16)$$

Чем больше размерное несоответствие атомов, тем больше энергия упругого взаимодействия  $E$  и, следовательно, выше  $C_{гр}$ . В о. ц. к. решетке размер пустот, в которых размещаются атомы внедрения, меньше, чем в г. ц. к., и поэтому в ней атомы внедрения должны сильнее сегрегировать к межзеренной границе.

Так как вокруг атомов растворенного элемента в объеме кристалла решетка всегда искажена, то, следовательно, всегда существует упругое взаимодействие этих атомов с межзеренной границей. Получается, что все растворенные элементы в той или иной степени должны быть горофильны. Однако имеются экспериментальные данные о том, что некоторые элементы горофобны - их концентрация на границе зерен меньше, чем в объеме. Это значит, что, кроме упругого, существует еще и химическое взаимодействие атомов растворенного элемента с межзеренной границей, которое (в зависимости от особенностей электронного строения атомов) может способствовать равновесной сегрегации на границе, а может, перекрывая упругое притяжение, вызывать очищение приграничной зоны от атомов растворенного элемента.

Равновесная сегрегация горофильного элемента или, наоборот, обеднение приграничной зоны горофобным элементом может сильно влиять на зарождение новой фазы по границам зерен, причем в принципе возможно и облегчение, и затруднение здесь фазового превращения.

#### Зарождение на дислокациях

Вокруг дислокации существует поле упругих напряжений. Например, в случае краевой дислокации под краем неполной атомной плоскости находится область растяжения, а над этим краем - область сжатия. Поэтому структурное несоответствие зародыша и исходной фазы может быть частично или полностью скомпенсировано дислокацией, что служит одной из причин предпочтительного образования на дислокациях зародышей с полукогерентными и некогерентными границами. При образовании такого зародыша упругая энергия решетки исходной фазы в некоторой области вблизи линии дислокации уничтожается. Это значит, что в формуле (15) слагаемое  $\Delta G_{упр}$  имеет минус: упругая энергия дислокации способствует зарождению, суммируясь с движущей силой превращения  $\Delta G_{об}$ . По одной из оценок, в результате этого скорость зарождения на дислокациях в 1078



раз больше скорости гомогенного зарождения.

Другая причина предпочтительного зарождения на дислокациях - образование вдоль линий дислокаций атмосфер Коттрелла из атомов растворенного элемента. Если зародыш отличается от исходной фазы повышенным содержанием легирующего элемента, то естественно, что ему легче образоваться там, где уже имеется сегрегация этого элемента. Наконец, энергия активации диффузии вдоль краевых дислокаций примерно вдвое ниже, чем в объеме зерна вдали от дислокаций. Ускоренная диффузия по дислокационным «трубкам» облегчает диффузионный рост зародышей новой фазы, особенно при низких температурах, когда диффузия в объеме зерна исходной фазы становится очень медленной.

#### Зарождение на дефектах упаковки

Дефект упаковки, например в гранецентрированной кубической решетке, является прослойкой гексагональной плотноупакованной решетки, и наоборот. Если новая фаза имеет решетку того же типа, что и дефект упаковки, то он может служить готовым зародышем новой фазы. Так как растворимость легирующего элемента в общем случае должна быть разной в решетках разного типа, то атомы перераспределяются между дефектом упаковки и остальной решеткой исходной фазы, образуя атмосферы Сузуки, которые способствуют зарождению фазы, отличающейся по составу от исходной. По этим двум причинам растянутые дислокации, в которых дефект упаковки связывает частичные дислокации, являются местами предпочтительного зарождения новой фазы.

#### Зарождение на включениях

В исходной фазе часто имеются включения оксидов, карбидов, нитридов, интерметаллидов и других фаз. Включения могут облегчить зарождение новой фазы по той же причине, что и при гетерогенном зарождении в расплаве: работа образования критического зародыша уменьшается, если поверхностная энергия на границе зародыша с включением меньше, чем с материнской фазой. Это более вероятно в том случае, когда решетка включения изоморфна решетке зародыша.

Включения могут ускорять зарождение не только непосредственно, но и через образование дислокаций. Из-за разницы в термических коэффициентах расширения включений и матрицы при термической обработке вокруг включений могут возникнуть такие напряжения, что в материнской фазе генерируются дислокации, на которых может предпочтительно зарождаться новая



фаза.

При превращениях в твердом состоянии зарождение непосредственно на поверхности включений играет, как правило, второстепенную роль по сравнению с зарождением на разного рода дефектах решетки (границах зерен, субграницах, дислокациях), число которых и протяженность обычно намного больше, чем включений.

## 2.2. Отжиг сталей

Отжиг сталей (отжиг 2-го рода) - это термическая обработка, при которой главными процессами являются аустенитизация с последующим перлитным превращением.

### 2.2.1. Образование аустенита при нагреве

#### Механизм и кинетика аустенитизации

Перед образованием аустенита исходной структурой чаще всего является смесь  $\alpha$ -фазы (о. ц. к.) и карбида. В углеродистых сталях аустенит при температуре несколько выше точки  $A_1$  содержит около 0,8%С, в то время как феррит в исходной структуре содержит сотые доли процента углерода (рис. 23).

Каким образом возникает участок  $\gamma$ -фазы с г. ц. к. решеткой и сравнительно высоким содержанием углерода? Этот вопрос давно дискутируется в литературе. Накопленные к настоящему времени экспериментальные данные указывают на двустадийное формирование аустенитных зародышей. Первая стадия - полиморфное  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение по сдвиговому механизму с образованием метастабильного малоуглеродистого аустенита. Вторая стадия - увеличение концентрации углерода в таком аустените, т. е. приближение его к равновесному составу, вследствие растворения в аустените частиц карбида.

На сдвиговый механизм  $\alpha \rightarrow \gamma$ -перестройки решетки при образовании зародышей аустенита указывают следующие факты: игольчатая (точнее, пластинчатая) форма первых участков  $\gamma$ -фазы, появление рельефа на полированной поверхности шлифа и «наследование» дислокационной субструктуры при  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращении.

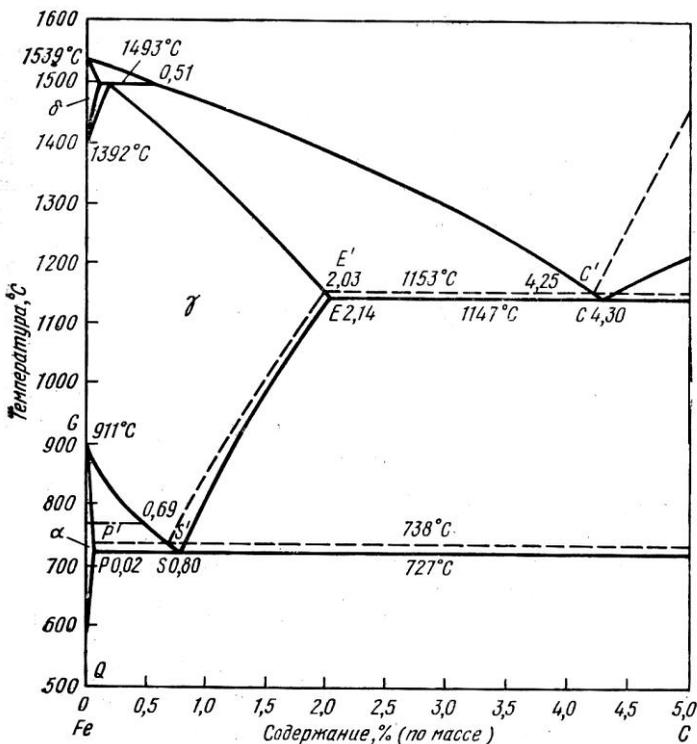


Рис. 23. Диаграмма состояния системы Fe-C

При малой толщине плоского зародыша, образование которого связано с удвоением площади границ, выигрыш в объемной энергии Гиббса достаточен для развития превращения лишь в том случае, если новая граница когерентная (имеет низкую энергию), а такая граница характерна именно для сдвигового превращения (М. А. Штремель). По мере роста зародышей их граница из когерентной становится некогерентной и сдвиговый механизм сменяется нормальным механизмом роста аустенитных зерен. При этом игольчатость зародышей  $\gamma$ -фазы исчезает и из них формируются обычные равноосные зерна.

Зародыши аустенита предпочтительно образуются на границах зерен феррита. В сталях со структурой зернистого перлита (сферодита) аустенитные зародыши возникают около частиц карбида, расположенных на границах ферритных зерен.

В доэвтектоидных сталях первые участки аустенита предпочтительно появляются на границах зерен и субзерен в избыточном феррите и по границам перлитных колоний. Можно



представить себе два случая роста аустенитного зародыша. В первом случае он находится в контакте и с ферритом, и с карбидом, который поглощается непосредственно растущим аустенитным зерном. Во втором случае аустенитный зародыш полностью окружен ферритом, и карбид растворяется в феррите, пока граница  $\gamma/\alpha$  не подойдет к карбидной частице. Оба случая фиксировали при прямом наблюдении за развитием перлитно-аустенитного превращения в колонне высоковольтного электронного микроскопа.

Проанализируем изотермическое образование аустенита в указанных двух случаях.

Если аустенит граничит и с ферритом, и с карбидом (рис. 24, а), то в соответствии с диаграммой состояния на границе с ферритом равновесная концентрация аустенита должна изображаться точкой  $b$ , а на границе с цементитом - точкой  $a$ . Внутри аустенитного зерна устанавливается градиент концентраций  $ab$  (рис. 45, а). На границе аустенита с цементитом имеется большой скачок концентрации углерода  $aK$ , а на границе с ферритом - меньший скачок  $bd$ .

Скорость изотермического роста аустенитного зерна контролируется диффузией углерода от границы  $A/C$  к границе  $A/F$ , выравнивающая диффузия понижает концентрацию углерода в аустените на границе  $A/C$ , сдвигая состав аустенита влево от точки  $a$  на рис. 24, а. Аустенит при этом становится ненасыщенным по отношению к цементиту, который растворяется, восстанавливая равновесную концентрацию точки  $a$ .

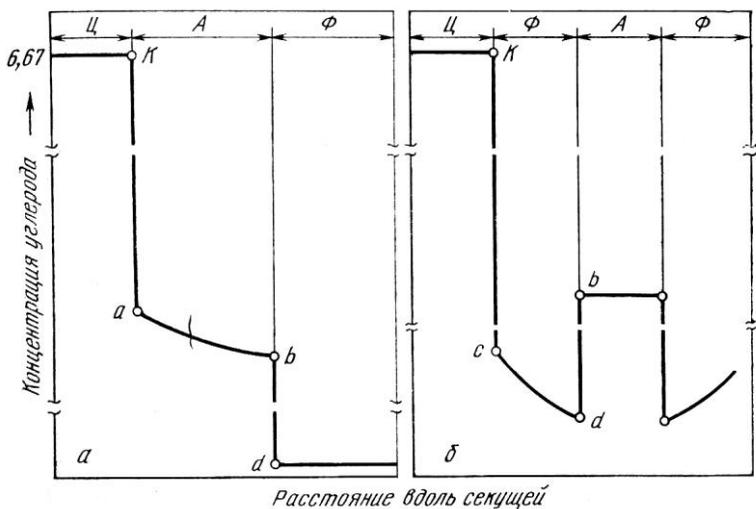


Рис. 24. Схема распределения концентрации углерода при росте аустенита, находящегося в контакте с ферритом и цементитом (а) и полностью окруженного ферритом (б)

На границе с ферритом выравнивающая диффузия повышает концентрацию углерода в аустените, сдвигая ее вправо от точки *b* на рис. 45, а. Аустенит при этом становится ненасыщенным по отношению к ферриту, который превращается в аустенит, повышая в нем концентрацию железа до равновесного состава точки *b*. Таким образом, аустенитное зерно разрастается в сторону и феррита, и цементита.

Скорость перемещения межфазной границы при росте одной фазы за счет другой обратно пропорциональна скачку концентраций на границе (на величину этого скачка должна измениться концентрация элемента в приращенном объеме). Так как скачок концентраций на границе А/Ф примерно на порядок меньше, чем на границе А/Ц ( $bd \ll aK$ ), то скорость роста аустенитного зерна в сторону феррита намного больше, чем в сторону цементита. В результате к моменту исчезновения ферритных промежутков перлита всегда остается не полностью растворившийся цементит. Собственно перлитно-аустенитное превращение заканчивается с исчезновением ферритных промежутков. Затем продолжается растворение остатков цементита. По окончании его



растворения аустенит неоднороден по концентрации углерода. В тех местах, где ранее находился цементит, концентрация углерода в гамма-растворе повышена. Для выравнивания состава аустенита требуется дополнительное время после окончания фазового превращения.

Если аустенитный зародыш полностью окружен ферритом (рис. 24, б), то скорость роста аустенита в этом случае контролируется диффузией углерода от границы Ф/Ц к границе Ф/А.

Выравнивающая диффузия в феррите приводит к тому, что на границе Ф/Ц растворяется карбид, а на границе Ф/А феррит превращается в аустенит (граница Ф/А продвигается в сторону феррита).

С увеличением дисперсности исходной структуры время окончания всех этапов аустенитизации уменьшается.

Гомогенизация аустенита идет гораздо дольше в легированных сталях. Легирующие элементы неравномерно распределены между ферритом и карбидом. Некарбидообразующие элементы находятся в феррите, а карбидообразующие - преимущественно в карбиде. По окончании перлитно-аустенитного превращения аустенит неоднороден. В участках аустенита, соответствующих исчезнувшим частицам феррита и карбида, различна концентрация не только углерода, но и легирующих элементов.

Хотя скорость диффузии углерода в аустените на несколько порядков больше, чем у легирующих элементов, его концентрация не может выровняться до тех пор, пока не исчезнет градиент концентраций легирующих элементов.

Из всего изложенного о кинетике аустенитизации следует, что время выдержки при нагреве определяется тем, насколько полно должны пройти самые медленные процессы - растворение карбидов и гомогенизация аустенита. При нагреве доэвтектоидной стали с укороченными выдержками можно при температурах выше точки  $A_3$  получить аустенито-карбидную структуру.

#### Размер аустенитного зерна

Из-за очень большого числа центров образования аустенита к концу  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения формируется мелкое аустенитное зерно. Это зерно аустенита, называемое начальным, обычно имеет размер около 10-20 мкм.

С повышением температуры с. з. ц. аустенита возрастает больше, чем л. с. р., и соответственно начальное зерно аустенита получается мельче. Следовательно, при быстром нагреве до высоких температур и коротких выдержках можно получать мелкое аустенитное зерно, что важно для термообработки со скоро-



стным нагревом.

По окончании аустенитизации зерна аустенита способны к росту, движущей силой которого является зернограничная энергия. С повышением температуры рост зерна аустенита ускоряется. Зерно может расти равномерно, как при собирательной рекристаллизации, но может наблюдаться и неравномерный рост, когда небольшое число крупных зерен аустенита растет за счет множества мелких, пока они не исчезнут. Этот процесс по существу является вторичной рекристаллизацией. Мелкие зерна аустенита стабилизированы против роста дисперсными частицами, в частности нитрида алюминия.

Хотя при охлаждении аустенит превращается в другие фазы, размер его зерна является важной характеристикой стали. Это объясняется тем, что все структурные составляющие при медленном и при быстром охлаждении стали формируются в пределах каждого аустенитного зерна. Чем мельче аустенитные зерна, тем мельче сетка избыточного феррита по их границам, меньше размер перлитных колоний и меньше размер мартенситных кристаллов. Поэтому мелкому зерну в аустенитной области соответствует мелкокристаллический излом, а крупному аустенитному зерну - крупнокристаллический излом стали при тех температурах, где аустенита уже нет. К разному размеру зерна аустенита особенно чувствительна ударная вязкость, которая падает с его укрупнением. Температурный порог хладноломкости повышается с увеличением размера аустенитного зерна.

Размер зерна аустенита характеризуют условным номером (баллом) стандартной шкалы микроструктур (ГОСТ 5639-73). Каждому номеру зерна  $N$  соответствует определенное среднее число зерен  $m$  на площади  $1 \text{ мм}^2$  шлифа и условный пространственный размер этих зерен  $D$ .

В основу построения стандартной шкалы микроструктур положена формула

$$m = 2^{N+3} \quad (17)$$

Стандартная шкала имеет 18 номеров зерна: -3, -2, -1, 0, 1, 2, ..., 14. Чем выше номер зерна, тем меньше его размер. Номеру зерна -3 соответствует структура с  $m=1 \text{ мм}^2$  и  $D=1 \text{ мм}$ , номеру 6 - структура с  $m = 512 \text{ мм}^2$  и  $D \sim 40 \text{ мкм}$ , номеру 14 - структура с  $m= 131072 \text{ мм}^2$  и  $D= 20 \text{ мкм}$ . Из формулы (17) следует, что при возрастании номера зерна  $N$  на единицу удваивается величина  $m$ . Для быстрой оценки номера зерна применяют метод сравнения исследуемой структуры с эталонными структурами стандартной



шкалы (при одинаковом увеличении) .

Повышение концентрации углерода в гамма-растворе способствует росту зерна, что можно объяснить понижением солидуса сплава и соответствующим ростом гомологической температуры при постоянной температуре отжига. Повышение содержания углерода сверх предельной концентрации в аустените (линия ES диаграммы состояния-Fe-Fe<sub>3</sub>C) затрудняет рост аустенитного зерна, что объясняется тормозящим действием частиц цементита.

Почти все легирующие элементы тормозят рост аустенитного зерна. Исключение составляет марганец, который усиливает рост зерна аустенита. Сильно тормозят рост аустенитного зерна V, Ti, Al, Zr, W, Mo и Cr и слабо действуют Ni и Si.

Основной причиной этого действия легирующих элементов считается образование труднорастворимых в аустените карбидов, нитридов и других фаз, которые являются барьерами для растущего зерна. Такие активные карбидообразователи, как Ti, Zr и V, сильнее тормозят рост зерна, чем Cr, W и Mo, так как карбиды первых более устойчивы и труднее растворяются в аустените.

Разные плавки стали одной марки могут сильно различаться по склонности к росту аустенитного зерна, так как они содержат разные количества дисперсных труднорастворимых частиц карбидов, нитридов и других фаз - барьеров для роста аустенитного зерна. Дисперсность и распределение этих частиц зависят не только от условий выплавки стали и горячей обработки давлением, но и от предварительной термообработки (отжига). Следовательно, склонность стали к росту зерна при нагреве зависит, помимо ее состава по основным компонентам, от металлургического качества, технологии производства, т.е. от ее истории, которая предшествует термообработке. В связи с этим различают наследственно крупнозернистые и наследственно мелкозернистые стали.

В наследственно крупнозернистой стали зерно интенсивно растет при относительно небольших превышениях температуры над точкой A<sub>с3</sub>. В наследственно мелкозернистой стали мелкое аустенитное зерно получается в широком диапазоне температур: от точки A<sub>с3</sub> до 950-1100°C. Переход через этот температурный порог приводит к перегреву наследственно мелкозернистой стали. Под перегревом здесь подразумевается интенсивное укрупнение зерна и связанное с этим падение ударной вязкости. При столь высоких температурах зерно в наследственно мелкозернистой стали может оказаться даже более крупным, чем в наследственно крупнозернистой стали.

Алюминий особенно сильно влияет на рост зерна



аустенита при нагреве стали. Наследственно мелкозернистую сталь получают введением в ковш перед разливкой примерно 0,05% Al. Мельчайшие частички нитридов и оксидов алюминия тормозят рост зерен аустенита. Интенсивный рост зерна в наследственно мелкозернистой стали выше 950-1100°C объясняется растворением и, возможно, коагуляцией барьерных частиц. При этом из-за неодновременного в разных местах ослабления барьерного эффекта может возникнуть характерная для перегрева наследственно мелкозернистых сталей разнотернистость.

Таким образом, различают наследственное зерно и действительное зерно аустенита. Наследственное зерно получается в стандартных условиях и характеризует склонность стали к росту зерна. Действительное зерно - это то зерно, которое получается в результате той или иной операции термообработки. Оно может быть больше или меньше наследственного зерна в зависимости от того, выше или ниже 930°C температура нагрева стали при термообработке.

### **2.2.2. Структурная наследственность и перекристаллизация аустенита**

При охлаждении всех углеродистых и большинства легированных сталей аустенит претерпевает перлитное, мартенситное или бейнитное превращение. При повторном нагреве, когда вновь образуется аустенит, в определенных условиях размер, форма и кристаллографическая ориентировка его зерен могут быть такими же, как и у исходного зерна аустенита перед первым перлитным, мартенситным или бейнитным превращением. Такое наследование размера, формы и ориентировки аустенитного зерна называют структурной наследственностью. Это явление наиболее подробно изучено в работах В. Д. Садовского, результаты исследований которого положены в основу приведенного описания.

Проявление структурной наследственности зависит от исходной (перед повторным нагревом) структуры стали и ее состава, от скорости этого нагрева и температуры аустенитизации. Наиболее ярко структурная наследственность проявляется, если перед повторным нагревом сталь имела мартенситную или бейнитную структуру. У стали с феррито-перлитной структурой исходное аустенитное зерно обычно не наследуется. Если ранее такая сталь была перегрета и имела крупное зерно аустенита, то при повторном нагреве до температур  $A_{c3} + (30-50)K$  аустенит, зарождаясь во многих местах, получается мелкозернистым. Крупное



аустенитное зерно наследуется здесь только при исходной видманштеттовой структуре.

Для мартенситной, бейнитной, а также видманштеттовой структур общей чертой является кристаллографическая упорядоченность: в пределах объема зерна исчезнувшего аустенита пластины  $\alpha$ -фазы имеют определенную кристаллографическую ориентировку. При нагреве стали зародыши  $\gamma$ -фазы в свою очередь закономерно ориентированы относительно пластин  $\alpha$ -фазы, в результате чего в объеме исходного аустенитного зерна при небольших перегревах выше точки  $A_3$  формируется точное такое же аустенитное зерно, называемое восстановленным.

Таким образом, для восстановления аустенитного зерна при повторном нагреве стали необходимо, во-первых, проявление наследственности при охлаждении (образование кристаллографически упорядоченного комплекса  $\alpha$ -кристаллов в пределах каждого исходного аустенитного зерна) и, во-вторых, проявление наследственности при последующем нагреве стали (переход указанного комплекса  $\alpha$ -кристаллов в одно восстановленное аустенитное зерно).

Когда аустенит при охлаждении стали претерпевает перлитное превращение и не возникает видманштеттова структура, образующиеся зерна избыточного феррита и колонии перлита не имеют строго закономерной кристаллографической ориентировки по отношению к решетке исходного аустенитного зерна. В этом случае колонии перлита и зерна избыточного феррита не образуют единого кристаллографически упорядоченного комплекса в пределах объема исходного аустенитного зерна, внутри которого при последующем нагреве стали возникает много разориентированных один относительно другого зародышей аустенита, и его зерно получается более мелким, чем исходное.

Если при нагреве стали выше точки  $A_3$  вначале наследовалось крупное зерно аустенита, то при последующем повышении температуры, а иногда и при увеличении выдержки восстановленное зерно аустенита вместо того, чтобы укрупняться, измельчается. Такое измельчение зерна в температурной области, где нет никаких фазовых превращений, происходит в результате зарождения новых зерен аустенита в большом числе мест в пределах объема каждого восстановленного зерна. Этот процесс структурной перекристаллизации и по внешним признакам, и по физической сущности является рекристаллизационным. Только в отличие от обычной первичной рекристаллизации, когда необходимая



для формирования ее зародышей повышенная плотность дислокаций создается деформацией металла внешними силами, в рассматриваемом случае повышенная плотность дислокаций возникает при внутреннем фазовом наклепе.

Фазовый наклеп - это повышение плотности дислокаций в новой фазе в ходе фазового превращения. Он может возникать при любом фазовом превращении из-за разности удельных объемов старой и новой фаз, а также при мартенситном превращении, когда аккомодационная деформация обязательно сопровождает образование каждого кристалла. Повышенная плотность дефектов в новой фазе может также возникнуть из-за «передачи» дислокаций от исходной фазы к новой.

Если в наследуемом крупном зерне аустенита имеется достаточно высокая плотность дислокаций, то это и обуславливает развитие первичной рекристаллизации, центры которой зарождаются одним из известных способов: а) «набором» растущим субзерном высокоугловой разориентировки; б) выбрасыванием границей аустенитного зерна «языков». После окончания первичной рекристаллизации аустенита с увеличением времени выдержки или при повышении температуры идет обычный рост новых зерен.

Таким образом, имеются два этапа формирования мелкозернистой структуры в случае проявления структурной наследственности в стали. Первый этап - образование восстановленного зерна  $\gamma$ -фазы с повышенной плотностью дислокаций из кристаллографически упорядоченного комплекса кристаллов  $\alpha$ -фазы в пределах объема исходного аустенитного зерна. Второй этап - зарождение и рост более совершенных кристаллов  $\gamma$ -фазы, т. е. рекристаллизация, приводящая к устранению структурной наследственности.

Для устранения структурной наследственности нагрев легированной стали обычно должен быть значительно выше точки  $A_{c3}$ , чем нагрев углеродистой. Например, для исправления крупного зерна отливок из стали 20Х13Л их нагревают до 1100-1150°C, т. е. выше  $A_{c3}$  примерно на 300К.

Исходное аустенитное зерно наследуется при небольших скоростях нагрева (градусы в минуту), характерных для обычного печного нагрева. С ускорением нагрева эффект наследования исходного зерна ослабевает. Если же закаленную и неотпущенную сталь нагревать очень быстро (сотни градусов в секунду), то снова проявится сильная структурная наследственность. Такое сложное влияние скорости нагрева пока трудно объяснить, так как



нет надежных данных о механизме превращения при разных степенях перегрева.

В 1868 г. Д. К. Чернов установил, что для исправления крупнозернистости стали, определяемой по излому, необходим нагрев выше точки  $b$ . Обычно точку  $b$  Чернова отождествляют с критической точкой  $A_{c3}$ . Однако из работ В. Д. Садовского следует, что точка  $b$ , всегда соответствующая температуре структурной перекристаллизации, исправлению крупнозернистости, в зависимости от состава и исходной структуры стали может совпадать с  $A_{c3}$ , а может находиться значительно, иногда на 200-300К, выше  $A_{c3}$ . В последнем случае точка  $b$  соответствует температуре начала первичной рекристаллизации аустенита, а сама рекристаллизация является следствием фазового наклепа, возникающего при превращении.

### 2.2.3. Диффузионные превращения аустенита при охлаждении

#### Перлитное превращение

Основное превращение, протекающее во время охлаждения при отжиге стали, - это эвтектоидный распад аустенита на смесь феррита с карбидом. Кинетика эвтектоидного превращения изображается С-образными кривыми на диаграмме изотермического превращения аустенита (рис. 25).

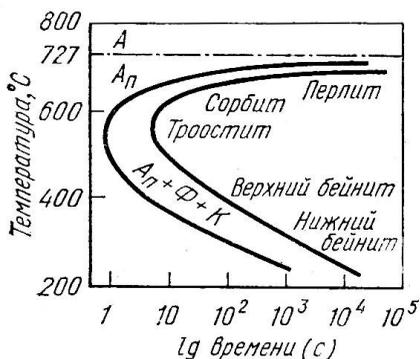


Рис. 25. Диаграмма изотермического распада аустенита в эвтектоидной стали: А - устойчивый аустенит;  $A_n$  - переходный аустенит; Ф - феррит; К - карбид

С-диаграмму строят следующим образом. Тонкие образцы стали нагревают до полной аустенитизации и затем быстро переносят в термостат (соляную ванну) с температурой ниже критической точки. Начало и конец распада аустенита при данной температуре можно определить несколькими методами. Микроструктурный анализ - самый простой, вместе с тем надежный, но и весьма трудоемкий метод. Образцы после различного времени выдержки в термостате закаливают в воде.



Изотермически нераспавшийся аустенит превращается в мартенсит, который хорошо отличается под микроскопом от продуктов распада аустенита.

При температуре  $727^{\circ}\text{C}$  аустенит находится в термодинамически устойчивом равновесии со смесью феррита и цементита. Чтобы начался распад аустенита, необходимо его переохладить ниже  $727^{\circ}\text{C}$ .

Устойчивость переохлажденного аустенита характеризуется инкубационным периодом, т. е. отрезком времени (от оси ординат до левой С-кривой, рис, 25), в течение которого обычные методы не фиксируют появление продуктов распада.

В эвтектоидной стали при температурах около  $550^{\circ}\text{C}$  переохлажденный аустенит наименее устойчив. Как раз при этих же температурах обнаружены максимумы скорости зарождения и скорости роста эвтектоида. В инкубационный период в переохлажденном аустените протекают подготовительные процессы перераспределения углерода.

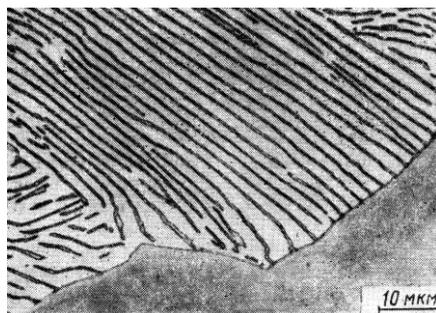
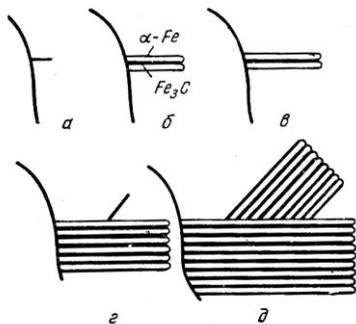


Рис. 26. Схема зарождения и роста двух перлитных колоний (Мэйл и Хэгель)

Рис. 27. Строение перлита около границы колонии (Вилелла)

Перлит растет из отдельных центров в виде колоний (рис. 26, 27). Зародышем перлитной колонии может быть или цементит (рис. 26, а), или феррит, зарождение которых облегчено на границе аустенитных зерен. При утолщении цементитной пластины вблизи нее аустенит обедняется углеродом и создаются условия для зарождения путем полиморфного  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения ферритных пластин, примыкающих к цементитной (рис. 26,б). При утолщении же ферритной пластины, практически не содержащей углерода, он оттесняется в аустенит, в результате чего создаются



благоприятные условия для появления новых цементитных пластин, и т. д. (рис. 26, г, д). Такое многократное попеременное зарождение пластин феррита и цементита - не единственная возможность бокового роста эвтектоидных колоний. Другой экспериментально установленный механизм бокового роста - ветвление пластин обеих фаз, которое может приводить к формированию как плоскопараллельных, так и веерных структур.

Если колония перлита зарождается из ферритного центра на границе двух аустенитных зерен  $\gamma_1/\gamma_2$  и растет в зерне  $\gamma_1$ , то решетка феррита этой колонии сопрягается с решеткой «чужого» зерна  $\gamma_2$ , являющегося подкладкой для зародыша колонии. Поскольку зерна  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  взаимно ориентированы произвольным образом, то в «своем» зерне феррит отделен от аустенита границей с высокой энергией и большой подвижностью. Ситуация аналогична и в случае зарождения колонии перлита из цементитного центра.

Внутри перлитной колонии пластины феррита и цементита сопрягаются гранями  $(101)_ц$  и  $\{112\}_ф$  или  $(001)_ц$  и  $\{125\}_ф$ . Соответствующие кристаллографические плоскости в решетках феррита и цементита имеют очень близкое строение. Кроме бокового, идет торцовый рост пластин феррита и цементита (см. рис. 26, б и в). Перед торцами пластин феррита и цементита концентрация углерода в аустените соответственно повышена и понижена, т. е. существуют градиенты концентрации перпендикулярно и параллельно фронту превращения (при росте одной фазы градиент концентраций только перпендикулярен фронту превращения). Рост перлитной колонии контролируется диффузионным перераспределением углерода параллельно фронту превращения в объеме аустенита и прямо по границе перлитной колонии. Кооперативный рост двухфазной колонии путем диффузионного перераспределения компонентов - наиболее характерная особенность перлитного превращения.

Скорость роста колонии и межпластиночное расстояние (суммарная толщина пластин феррита и цементита или, что то же самое, расстояние между серединами ближайших одноименных пластин) постоянны при данной степени переохлаждения аустенита.

Межпластиночное, расстояние в перлите - важнейшая структурная характеристика. С его уменьшением прочностные свойства стали возрастают.

В эвтектоидной стали при распаде аустенита в области температур от  $A_1$  до  $\sim 650^\circ\text{C}$  меж-



лониях равно 0,5-1 мкм, двухфазное строение колоний хорошо видно при средних увеличениях микроскопа. Такой эвтектоид называют перлитом. При распаде аустенита в интервале температур примерно 650-600°C межпластиночное расстояние равно 0,4-0,2 мкм, двухфазное строение колоний выявляется лишь при больших увеличениях светового микроскопа (предельное разрешаемое расстояние светового микроскопа ~0,2 мкм). Такой эвтектоид называют сорбитом. Распад аустенита в интервале температур 600-500°C дает очень тонкую эвтектоидную смесь с межпластиночным расстоянием около 0,1 мкм. Двухфазное строение такого эвтектоида, называемого трооститом, выявляется только под электронным микроскопом.

При непрерывном охлаждении указанные структуры образуются в углеродистой эвтектоидной стали в следующих условиях: перлит--при охлаждении стали из аустенитного состояния вместе с печью со скоростью несколько градусов в минуту, сорбит - при охлаждении на воздухе со скоростью несколько десятков градусов в минуту, троостит - при охлаждении в масле со скоростью несколько десятков градусов в секунду.

В стали с 0,8% С твердость перлита, сорбита и троостита равна приблизительно HB170-230, 230-330 и 330- 400 соответственно.

Весьма условное подразделение перлитных структур на собственно перлит, сорбит и троостит хотя и устарело, но продолжает использоваться, особенно в практике термической обработки стали.

Перлитное превращение в эвтектоидной стали протекает при диффузионном распаде аустенита в интервале от  $A_1$  до температур вблизи изгиба («носа») С-кривой. Ниже изгиба С-кривой в интервале примерно 500-250°C происходит превращение другого типа - бейнитное, которое является промежуточным между перлитным и мартенситным и поэтому будет обсуждено после рассмотрения мартенситного превращения.

Перлитные колонии зарождаются на границах аустенитных зерен. Поэтому с уменьшением размера зерна аустенита сокращается и размер перлитных колоний (при данной степени переохлаждения аустенита). С ростом степени переохлаждения перлитные колонии становятся несколько мельче. Ни размер аустенитного зерна, ни размер перлитных колоний не влияют на межпластиночное расстояние, которое зависит только от температуры превращения.

Превращения аустенита в доэвтектоидных и заэвтектоид-

НЫХ СТАЛЯХ

Выше рассматривалось превращение аустенита в стали эвтектоидного состава. В до- и заэвтектоидных сталях перлитному превращению должно предшествовать выделение избыточных фаз - феррита и вторичного цементита. На диаграммах изотермических превращений аустенита в до- и заэвтектоидных сталях должны быть нанесены линии начала образования избыточной фазы (рис. 28).

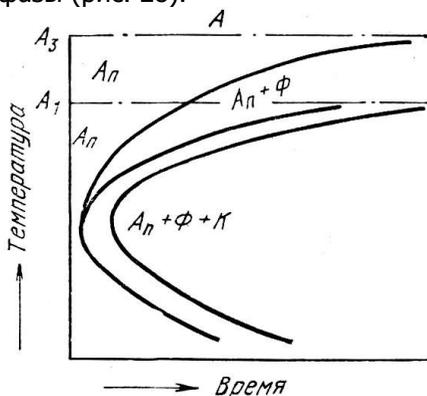


Рис. 28. Диаграмма изотермического распада аустенита в доэвтектоидной стали (схема): А - устойчивый аустенит;  $A_n$  - переохлажденный аустенит; Ф - феррит; К - карбид

В случае непрерывного охлаждения избыточный феррит начинает образовываться при переохлаждении аустенита ниже точки  $A_3$  и продолжает зарождаться и расти до температур ниже точки  $A_1$ . При росте феррита углерод накапливается в аустените перед фронтом превращения, так как феррит почти не содержит углерода. При температурах ниже  $A_1$  в этих обогащенных углеродом участках аустенита зарождается перлитная колония. Для этого состав аустенита не обязательно должен достигать концентрации 0,8%С. В перлите (сорбите, троостите), образовавшемся из аустенита с содержанием менее 0,8% С, увеличена доля ферритных промежутков.

Такой эвтектоид с повышенным против равновесной концентрации эвтектоидной точки содержанием железа был назван А. А. Бочваром квазиэвтектоидом. В заэвтектоидных сталях он обогащен углеродом по сравнению с составом точки S.

Скорость кооперативного роста двухфазной колонии, связанного с диффузией на короткие расстояния параллельно фронту превращения (в отличие от диффузии на большие расстояния перпендикулярно фронту превращения при росте избыточного феррита), сравнительно высока, и перлитное превращение быстро охватывает весь объем аустенита. Поэтому после начала перлитного превращения образование доэвтектоидного феррита поч-



ти прекращается. Относительное количество структурно-свободной избыточной фазы зависит от степени переохлаждения аустенита. С увеличением скорости охлаждения уменьшается количество успевающего обособленно вырасти избыточного феррита или вторичного цементита. При достаточно большом переохлаждении образование избыточной фазы в виде самостоятельной структурной составляющей полностью предотвращается и сталь неэвтектоидного состава приобретает чисто квазиэвтектоидную структуру.

#### Влияние легирующих элементов на перлитное превращение

Легирующие элементы оказывают чрезвычайно важное для практики влияние на кинетику распада аустенита. За исключением кобальта, все широко используемые легирующие элементы, растворенные в аустените (Cr, Ni, Mn, W, Mo, V и др.), замедляют перлитное превращение, сдвигая верхнюю часть С-кривой вправо.

Природа увеличения устойчивости переохлажденного аустенита под влиянием легирующих элементов довольно сложная. Если в углеродистых сталях перлитное превращение связано с  $\gamma \rightarrow \alpha$ -перестройкой решетки и диффузионным перераспределением углерода, то в легированных сталях к этому могут добавиться образование специальных карбидов и диффузионное перераспределение легирующих элементов, по-разному растворенных в феррите и карбиде.

Растворенные в аустените легирующие элементы не только сами имеют малый коэффициент диффузии, иногда в десятки и сотни тысяч раз меньше, чем у углерода, но некоторые из них (Mo, W) замедляют диффузию углерода в  $\gamma$ -решетке. Кроме того, некоторые элементы (Cr, Ni) замедляют  $\gamma \rightarrow \alpha$ -перестройку, являющуюся составной частью перлитного превращения.

Таким образом, легирующие элементы могут замедлять перлитное превращение по следующим причинам: 1) из-за образования специальных карбидов и необходимости диффузионного перераспределения в аустените легирующих элементов, атомы которых несравненно менее подвижны, чем атомы углерода; 2) из-за замедления диффузии углерода; 3) из-за уменьшения скорости полиморфного  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения. В зависимости от состава стали и степени переохлаждения аустенита решающим может оказаться тот или иной из указанных факторов. Например, при добавке к эвтектоидной углеродистой стали 0,8% Mo продолжительность полного распада аустенита при температуре вблизи изгиба С-кривой возрастает на четыре порядка, причиной чего



является необходимость диффузионного перераспределения компонентов в аустените в связи с образованием карбида  $(Fe, Mo)_{23}C_6$ .

Более сильный эффект оказывает легирование одновременно несколькими элементами. Замедление распада аустенита под действием легирующих элементов широко используют для увеличения прокаливаемости стали.

Здесь, в разделе об отжиге 2-го рода, важно отметить, что легирование приводит к большему переохлаждению аустенита при неизменной скорости охлаждения (рис. 29). Легированная сталь - многокомпонентная система, в которой в соответствии с правилом фаз вместо эвтектоидной температуры имеется эвтектоидный интервал температур, показанный на рис. 29 штриховкой.

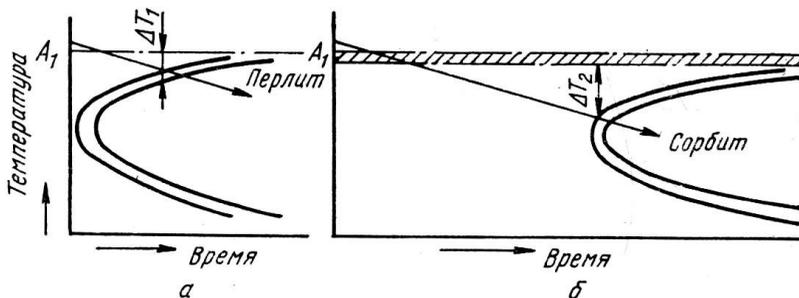


Рис. 29. Схематические диаграммы изотермического распада аустенита в углеродистой (а) и легированной (б) сталях. При одинаковой скорости охлаждения степень переохлаждения  $\Delta T_2 > \Delta T_1$

Так как с увеличением переохлаждения уменьшается межпластиночное расстояние, то при одинаковой скорости охлаждения легированная сталь после перлитного превращения оказывается прочнее.

#### 2.2.4. Разновидности отжига сталей

Основной фактор, от которого зависит микроструктура стали после отжига 2-го рода, - это степень переохлаждения аустенита.

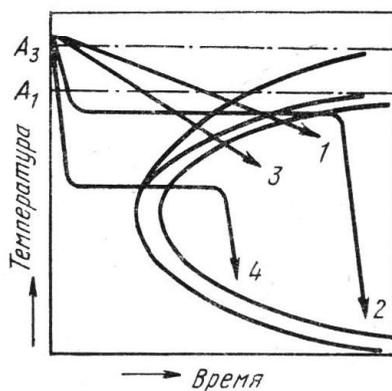


Рис. 30. Основные разновидности отжига 2-го рода доэвтектоидной стали

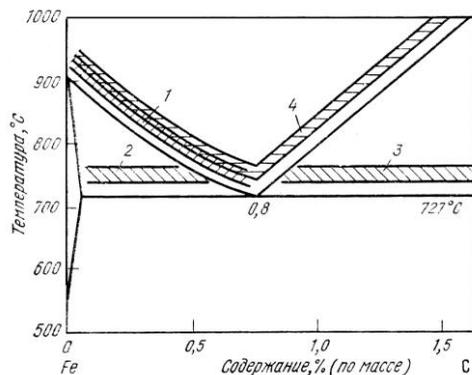


Рис. 31. Температура нагрева сталей для отжига 2-го рода: 1 - полный отжиг; 2 - неполный отжиг; 3 - сфероидизирующий отжиг; 4 - нормализация

Разновидности отжига 2-го рода различаются главным образом способами охлаждения и степенью переохлаждения аустенита, а также положением температур нагрева относительно критических точек. Необходимая степень переохлаждения аустенита достигается или при непрерывном охлаждении, или при изотермической обработке. На рис. 30 на примере доэвтектоидной стали схематично изображены режимы охлаждения, соответствующие основным разновидностям отжига 2-го рода: полный (1), изотермический (2), нормализационный отжиг (нормализация) (3) и патентирование (4).

К заэвтектоидным сталям применяют сфероидизирующий отжиг и нормализацию.

#### Полный отжиг

Для проведения полного отжига доэвтектоидную сталь нагревают до температуры, которая на 20-40К выше точки  $A_{c3}$  (рис. 31).

Охлаждение при отжиге проводят с такой малой скоростью, чтобы аустенит распадался при небольшой степени переохлаждения. Так как в легированных сталях аустенит более склонен к переохлаждению (см. рис. 29), то их следует охлаждать при отжиге с меньшей скоростью, чем углеродистые. Если углеродистые стали можно охлаждать при отжиге со скоростью 200 К/ч, то легированные - со скоростью 100-30 К/ч.



Так как превращение аустенита при отжиге полностью завершается при температурах значительно выше изгиба С-кривых, то отжигаемые изделия можно выдавать из печи на спокойный воздух при 500-600°C, если не опасны термические напряжения. Если же одной из целей отжига является уменьшение напряжений в детали сложной конфигурации, то следует проводить охлаждение с печью почти до комнатной температуры.

Структура доэвтектоидной стали после отжига состоит из избыточного феррита и перлита.

Основные цели полного отжига следующие: устранение пороков структуры, возникших при предыдущей обработке металла (литье, горячей деформации, сварке и термообработке), смягчение стали перед обработкой резанием и уменьшение напряжений.

В доэвтектоидной стали отжигом устраняют два порока структуры - крупнозернистость и видманштеттов феррит. Крупные зерна аустенита могут сформироваться при затвердевании отливок и сварных швов, из-за перегрева в околошовной зоне и в слитках, подвергнутых гомогенизации при 1100-1200°C. В этих же случаях может появиться грубая видманштеттова структура, сильно снижающая ударную вязкость стали.

При отжиге с нагревом до  $A_{c3} + (20-40)K$  образуется мелкое аустенитное зерно, из которого при охлаждении формируется равномерная мелкозернистая феррито-перлитная структура. Если в стали с видманштеттовым ферритом (а также с мартенситной или бейнитной структурой, образовавшейся из-за подкалки при ускоренном охлаждении на воздухе отливок, сварных швов, горячего проката и поковок из легированных сталей) при нагреве наследуется исходное крупное зерно аустенита, то для достижения структурной перекристаллизации следует проводить высокотемпературный отжиг. Например, отливки из стали 20Х13Л следует отжигать при 1100-1150°C, что примерно на 300K выше точки  $A_{c3}$ . При таком нагреве достигается точка  $b$  Чернова, соответствующая температуре первичной рекристаллизации аустенита.

Целям обычного полного отжига, измельчающего зерно, противоположна цель отжига, увеличивающего зерно. Отжиг на крупное зерно с нагревом до 950-1100°C применяют к мягким низкоуглеродистым сталям для улучшения обрабатываемости резанием. Такие стали дают вязкую, трудно отделяемую стружку, способную привариваться к режущему инструменту, что делает поверхность шероховатой. Улучшению качества поверхности и большей ломкости стружки низкоуглеродистых сталей способствует структура с крупными ко-



та, которую и получают при высокотемпературном отжиге, увеличивающем зерно.

В заключение подчеркнем, что если структуру перегрева стали можно устранить отжигом (или нормализацией), то пережог, связанный с окислением по границам аустенитных зерен, - это неисправимый брак.

#### Неполный отжиг

Неполный отжиг доэвтектоидной стали проводят при нагреве до температур выше  $A_{c1}$  но ниже  $A_{c3}$  (см. рис. 31).

Этот отжиг для доэвтектоидных сталей применяют ограниченно. При температуре неполного отжига избыточный феррит не исчезает. Следовательно, неполный отжиг не может устранить указанных выше пороков стали, которые связаны с нежелательными размерами и формой избыточного феррита.

Неполный отжиг доэвтектоидной стали используют для смягчения ее перед обработкой резанием, так как в результате эвтектоидного превращения при неполном отжиге образуется мягкий перлит. Неполный смягчающий отжиг позволяет сэкономить время и снизить стоимость обработки.

#### Сфероидизирующий отжиг

Для заэвтектоидных сталей полный отжиг с нагревом выше  $A_{cm}$  (линия ES) вообще не используют, так как при медленном охлаждении после такого нагрева образуется грубая сетка вторичного цементита, ухудшающая механические свойства. К заэвтектоидным углеродистым сталям широко применяют отжиг с нагревом до 740-780°C и последующим медленным охлаждением. После такого нагрева в аустените остается большое число нерастворившихся включений цементита, которые служат центрами кристаллизации во время распада аустенита при охлаждении.

В результате образуется структура зернистого перлита (сферодита), почему этот отжиг и называют сфероидизирующим. Мелкие частицы цементита при температуре отжига в интервале  $A_1$ - $A_{cm}$  получаются в результате деления цементитных пластин. При делении пластины растворяются в наиболее тонких участках, а также в местах выхода на межфазную поверхность Ц/А субгранниц в цементите или аустените.

Деление цементитных пластин можно ускорить, применив холодную пластическую или теплую деформацию при температурах ниже  $A_1$ . При этом цементитные пластины не разрушаются, как полагали ранее, а пластически деформируются. При нагреве после холодной и во время теплой деформации путем полигонизации образуются субграницы, способствующие делению це-



ментитных пластин.

После деления пластин мелкие их частицы сфероидизируются путем переноса углерода через окружающий твердый раствор.

Для режима сфероидизирующего отжига заэвтектоидных сталей характерен узкий температурный «интервал отжигаемости». Нижняя его граница должна находиться выше точки  $A_1$ , а верхняя граница не должна быть слишком высокой, так как иначе из-за растворения в аустените центров карбидного выделения при охлаждении образуется пластинчатый перлит. Так как точки  $A_{cm}$  и  $A_1$  сходятся при эвтектоидной концентрации, то у сталей, близких к эвтектоидному составу, «интервал отжигаемости» особенно узок. Например, для сталей У9А и У10А границы этого интервала 740-750°C, в то время как для сталей У11А, У12А и У13А они находятся в пределах 750-780°C.

Конечная структура зависит от скорости охлаждения и температуры сфероидизирующего отжига. Чем меньше скорость охлаждения, тем до больших размеров вырастают глобулы карбида при распаде аустенита. Регулируя скорость охлаждения, можно получать структуры глобулярного перлита от точечного до крупнозернистого. Более мелкозернистый перлит обладает повышенной твердостью.

Сфероидизирующему отжигу подвергают углеродистые и легированные инструментальные и шарикоподшипниковые стали. Сталь со структурой зернистого перлита обладает наименьшей твердостью, легче обрабатывается резанием, что особенно важно, например, для работы автоматических линий в условиях массового подшипникового производства. Кроме того, зернистый перлит является оптимальной исходной структурой перед закалкой. При исходной структуре зернистого перлита меньше склонность к росту аустенитного зерна, шире допустимый интервал закалочных температур, меньше склонность к растрескиванию при закалке, выше прочность и вязкость закаленной стали (мелкие глобулы равномерно распределены в мартенсите закаленной заэвтектоидной стали).

#### Изотермический отжиг

Малая степень переохлаждения аустенита, необходимая при отжиге, может быть получена не только при непрерывном охлаждении стали с печью. Другой путь - ступенчатое охлаждение с изотермической выдержкой в интервале перлитного превращения (см. рис. 30). Такая термообработка называется изотермическим отжигом. После нагрева до температуры выше



$A_3$  сталь ускоренно охлаждают до температуры изотермической выдержки, которая находится ниже точки  $A_1$ . Затем проводят ускоренное охлаждение на воздухе; мелкие изделия простой конфигурации можно охладить в подогретой воде.

Время изотермической выдержки должно быть несколько больше времени полного изотермического превращения аустенита, определяемого по C-диаграмме.

Чем ближе температура изотермической выдержки к точке  $A_1$  тем больше межпластиночное расстояние в перлите и мягче сталь, но больше и время превращения. Так как основное назначение изотермического отжига - смягчение стали, то практически выбирают такую температуру изотермической выдержки (на 30-100K ниже температуры  $A_1$ ), при которой получается достаточное смягчение стали за сравнительно небольшой промежуток времени.

Изотермический отжиг по сравнению с обычным отжигом имеет два преимущества. Прежде всего он может дать выигрыш во времени, если суммарное время ускоренного охлаждения, изотермической выдержки и последующего ускоренного охлаждения меньше времени медленного непрерывного охлаждения изделия вместе с печью.

Особенно большой выигрыш времени можно получить при изотермическом отжиге легированных сталей с устойчивым переохлажденным аустенитом.

Другое преимущество изотермического отжига - получение более однородной структуры, так как при изотермической выдержке температура по сечению изделия выравнивается и превращение во всем объеме стали происходит при одинаковой степени переохлаждения.

#### Нормализация

При нормализации сталь нагревают до температур на 30-50K выше линии GSE и охлаждают на воздухе (см. рис. 31). Ускоренное по сравнению с отжигом охлаждение обуславливает несколько большее переохлаждение аустенита (см. рис. 30). Поэтому при нормализации получается более тонкое строение эвтектоида (тонкий перлит или сорбит) и более мелкое эвтектоидное зерно. Кроме того, частично подавляется выделение избыточной фазы (феррита или вторичного цементита) и, следовательно, образуется квазиэвтектоид. Таким образом, прочность стали после нормализации должна быть больше, чем прочность после отжига. Нормализацию применяют чаще всего как промежуточную операцию для устранения пороков строения и общего улучшения



структуры перед закалкой, а также для смягчения стали перед обработкой резанием. Таким образом, назначение нормализации как промежуточной обработки аналогично назначению отжига.

Нормализацию широко применяют взамен отжига для устранения пороков стали, возникших при горячей деформации и термической обработке: крупнозернистое, вид-маншкеттовой структуры, строчечности. Во многих случаях нормализация дает лучшие результаты, чем отжиг. Например, строчечность в стали легче устранить нормализацией, так как при большем переохлаждении аустенита феррит выделяется не только на вытянутых шлаковых и сульфидных включениях, но и во всем объеме аустенитного зерна.

В заэвтектоидной стали нормализация устраняет грубую сетку вторичного цементита. При нагреве выше точки  $A_{cm}$  (линия ES) вторичный цементит растворяется, а при последующем ускоренном охлаждении на воздухе он не успевает образовать грубую сетку, понижающую свойства стали. Например, если после горячей прокатки в инструментальных сталях У11-У13 имеется грубая цементитная сетка, то перед сфероидизирующим отжигом ее устраняют нормализацией с нагревом до  $850^{\circ}\text{C}$  и последующим охлаждением, ускоренным с помощью вентиляторов.

Нормализацию используют и как окончательную обработку средне- и высокоуглеродистых доэвтектоидных сталей, если требования к свойствам умеренные и необязательна закалка с высоким отпускком.

#### Патентирование

Для получения высокопрочной канатной, пружинной и рьяльной проволоки применяют изотермическую обработку, которая известна с 70-х годов XIX в. и получила название патентирования. Проволоку из углеродистых сталей, содержащих от 0,45 до 0,85% С, нагревают в проходной печи до температуры на  $150\text{--}200^{\circ}\text{C}$  выше  $A_{c3}$ , пропускают через свинцовую или соляную ванну с температурой  $450\text{--}550^{\circ}\text{C}$  и наматывают на приводной барабан. Распад аустенита проходит около изгиба С-кривой вблизи нижней границы температурного интервала перлитного превращения (см. рис. 30). По выходе из ванны проволока имеет ферритоцементитную структуру с очень малым межпластиночным расстоянием. Ее принято называть сорбитом патентирования и трооститом. Избыточный феррит или вторичный цементит не успевает образоваться, и вся структура является квазиэвтектоидной.

После патентирования проволоку подвергают многократному холодному волочению с большим суммарным обжатием.



Обычно получают проволоку с временным сопротивлением, равным 1500-2000МПа.

## 2.3. Отжиг чугунов

Основные компоненты чугуна - железо, углерод и кремний. Кроме того, обычные чугуны содержат марганец, фосфор и другие элементы. Несмотря на сложность химического состава чугуна, важнейшие структурные изменения при его отжиге качественно можно проанализировать с использованием диаграммы состояния двойной системы Fe - C. В этой системе, как известно, аустенит и феррит могут находиться в стабильном равновесии с графитом (пунктирные линии на рис. 23) и в метастабильном равновесии с цементитом (сплошные линии). Графит по сравнению с цементитом труднее зарождается и труднее растет в металлической матрице. Для зарождения графита требуются гораздо большие флуктуации концентрации, так как графит - это практически 100% C (растворимость железа в нем ничтожна), а цементит содержит только 6,67% C. При росте графитного кристалла необходимо почти полное удаление атомов железа от фронта продвижения его границы в металлической матрице. Поэтому образование метастабильного цементита в определенных условиях, например при ускоренном охлаждении, кинетически более выгодно, чем образование стабильного графита. Однако метастабильное равновесие аустенита или феррита с цементитом соответствует относительному минимуму энергии Гиббса, а стабильное равновесие с графитом - абсолютному минимуму энергии Гиббса. Поэтому выдержка чугуна при повышенных температурах должна в конце концов привести к замене цементита графитом.

Кремний, никель, алюминий и другие элементы способствуют графитизации, а марганец, хром, ванадий, магний, церий, сера и другие элементы затрудняют ее.

Фазовые превращения при термической обработке чугунов включают все те основные процессы, которые встречаются в сталях, и дополнительно осложнены процессами, связанными с поведением графитной фазы.

Основные разновидности отжига 2-го рода чугунов - графитизирующий отжиг и нормализация.

### 2.3.1. Графитизирующий отжиг чугуна

Графитизирующий отжиг чугуна - это термическая обработ-



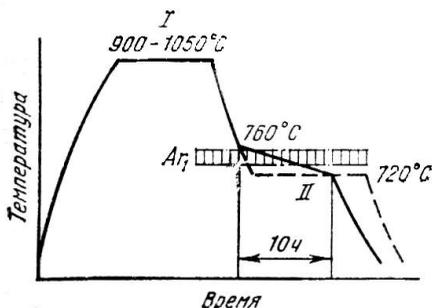
ка, при которой главным процессом является образование графита с одновременным частичным или полным исчезновением цементита. Графитизирующему отжигу подвергают белые, серые и высокопрочные (модифицированные) чугуны.

#### Отжиг белого чугуна на ковкий

Белый чугун тверд и очень хрупок из-за большого количества эвтектического цементита в его структуре. Современный способ получения ковкого чугуна графитизирующим отжигом белого был изобретен в начале XIX в. В настоящее время ковкий чугун - это широко применяемый машиностроительный материал, сочетающий простоту и дешевизну получения отливкой фасонных деталей с высокими механическими свойствами.

Для производства ковкого чугуна используют отливки из доэвтектического белого чугуна, содержащего 2,2- 3,1% С, 0,7-1,5% Si, 0,3-1,0% Mn и до 0,08% Cr. Содержание в шихте кремния, облегчающего графитизацию и марганца с хромом, затрудняющих ее, регулируют таким образом, чтобы подавить кристаллизацию графита из расплава и обеспечить возможно более быстрое прохождение графитизации при отжиге. Напомним, что при кристаллизации серого чугуна графит растет из расплава в неблагоприятной форме разветвленных крабовидных розеток, сечения которых на шлифе имеют вид изогнутых пластин при отжиге белого чугуна (рис. 32) графит, называемый углеродом отжига, образуется в значительно более компактной, благоприятной для механических свойств форме.

Хотя ковкий чугун и не коут, но относительное удлинение у него находится в пределах 2-20% (в зависимости от структуры), в то время как у белого чугуна относительное удлинение не превышает 0,2%, а у серого - не более 1,2%.



Исходный фазовый состав белого чугуна такой же, как у стали: феррит и цементит, и поэтому механизм его аустенитизации аналогичен. При нагреве вначале происходит перлитно-аустенитное превращение, затем растворение вторичного цементита и гомогенизация аустенита по С и Si.



Рис. 32. График отжига белого чугуна на ковкий: I и II - первая и вторая стадии графитизации

#### Первая стадия графитизации

Во время выдержки около 10 ч при 900-1050°C проходит первая стадия графитизации (см. рис. 32), по окончании которой весь цементит эвтектического происхождения и остатки вторичного цементита заменяются графитом и структура из аустенито-цементитной превращается в аустенито-графитную.

Доказано, что графитизация белого чугуна на первой стадии состоит в зарождении графита на границе А/Ц и вдали от цементитных кристаллов и росте графита при одновременном растворении цементита в аустените путем переноса атомов углерода через аустенит от границы А/Ц к границе А/Г.

Удельный объем графита в несколько раз больше, чем у аустенита, и поэтому его гомогенное зарождение в плотной металлической матрице маловероятно - слишком велика упругая составляющая  $\Delta G_{\text{упр}}$  в формуле (15). Дислокации, субграницы и высокоугловые границы малоэффективны в качестве мест гетерогенного зарождения графита из-за большой величины  $\Delta G_{\text{упр}}$ . Как известно, серое олово, удельный объем которого на одну четверть больше, чем белого, зарождается предпочтительно на открытой поверхности образца белого олова. Естественно, что при графитизации, когда удельный объем новой фазы еще более резко отличается от удельного объема исходной фазы, зародыши графита также преимущественно возникают на свободной поверхности аустенита.

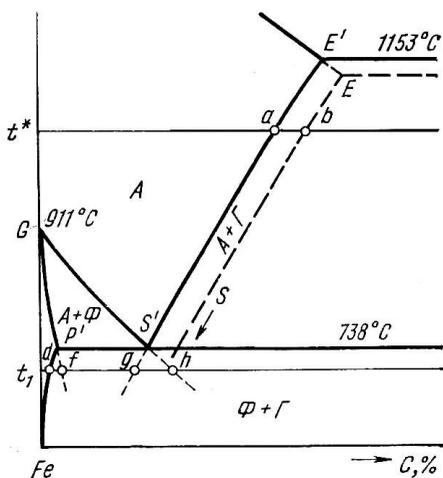


Рис. 33. Участок диаграммы состояния системы Fe-C со сплошными линиями стабильного и пунктирными линиями метастабильного равновесия (схема)

В объеме отливки местами гетерогенного зарождения графита служат несплошности, скопления вакансий, усадочные и газовые микропустоты, микротрещины, разрывы на границе аустенита с неметаллическими включениями из-за разности их термического расширения. Местами зарождения графита могут быть диффузионные поры, возникающие при гомогенизации аустенита. Например, при выравнивании состава аустенита после ухода атомов кремния из обогащенных им участков остается избыток вакансий, образующих поры.

Этим предположительно можно объяснить ускорение графитизации под действием кремния, которое происходит, несмотря на то, что кремний замедляет диффузию углерода в аустените.

После образования центров графитизации в аустените существует градиент концентрации углерода, так как предельная растворимость цементита в нем выше, чем графита (на диаграмме состояния рис. 23 линия ES находится правее линии E'S'). Например, если первая стадия графитизации проходит при температуре  $t^*$  (рис. 33), то состав аустенита на границе с цементитом изображается точкой b, на границе с графитом - точкой a. Выравнивание концентрации углерода в аустените делает его ненасыщенным по отношению к цементиту (на границе A/C состав аустенита сдвигается влево от точки b) и пересыщенным по отношению к графиту (на границе A/G состав сдвигается вправо от точки a). В результате непрерывно, вплоть до исчезновения, растворяется цементит и растет графит.

Кроме переноса атомов углерода через твердый раствор, для графитизации необходим еще один процесс - эвакуация атомов железа от поверхности растущего графита, чтобы освободить графиту «жизненное» пространство. К. П. Бунин отметил, что именно этот диффузионный процесс, а не приток атомов углерода контролирует скорость роста графитных включений в аусте-



ните, так как диффузионная подвижность атомов железа намного меньше, чем у углерода. Форма графита зависит от температуры отжига и состава чугуна.

Добавки и примеси оказывают сложное влияние на рост углерода отжига. Например, малые добавки магния ( $< \sim 0,1\%$ ) обеспечивают рост углерода отжига в компактной форме.

#### Вторая стадия графитизации

Металлическая матрица ковкого чугуна формируется при эвтектоидном распаде аустенита.

Для получения чисто ферритной матрицы охлаждение в интервале температур эвтектоидного распада должно быть медленным (см. рис. 32). Здесь проходит вторая стадия графитизации - аустенит распадается по схеме  $A \rightarrow \Phi + \Gamma$ .

Чем больше степень переохлаждения (или больше скорость охлаждения при непрерывном понижении температуры), тем большая доля аустенита распадается по схеме  $A \rightarrow \Phi + \Delta$ . Если охлаждение отливки в интервале эвтектоидного превращения не замедлить, то получится чисто перлитный ковкий чугун. Его структура состоит из углерода отжига и перлитной матрицы.

Перлит примерно в 2,5 раза прочнее и тверже феррита, но менее пластичен. Поэтому с увеличением количества перлита в структуре ковкого чугуна прочностные свойства растут, а пластичность снижается. Например, у ферритного ковкого чугуна марки КЧ37-12  $\sigma_B = 370 \text{ МПа}$  и  $\delta = 12\%$ , а у перлитного чугуна марки КЧ63-2  $\sigma_B = 630 \text{ МПа}$  и  $\delta = 2\%$ .

Развитие второй стадии графитизации можно обеспечить не только замедлением охлаждения в эвтектоидном интервале температур, но и изотермической выдержкой после обычного, не замедленного охлаждения (см. пунктирную площадку на рис. 32). При непрерывном охлаждении идет перлитное превращение аустенита, а последующая длительная выдержка приводит к графитизации перлитного цементита. Механизм графитизации здесь принципиально такой же, как и на первой стадии; только графитизация идет путем переноса углерода не через аустенит, а через феррит от границы  $\Phi/\Delta$  к границе  $\Phi/\Gamma$ . Узким звеном процесса является эвакуация атомов железа в феррите от поверхности растущего графита.

Одновременно с графитизацией перлитного цементита при изотермической выдержке происходят деление цементитных пластин и сфероидизация цементита.

Поддерживая повышенное содержание марганца в шихте (до 1%), можно резко замед-



цементита, чтобы сохранить перлит и с помощью сфероидизации получить ковкий чугун с матрицей из сферодита.

Чугун с матрицей из зернистого перлита отличается сочетанием высокой прочности и повышенной пластичности, а также хорошей обрабатываемостью резанием и высокими антифрикционными свойствами. При  $\sigma_b = 600\text{МПа}$  относительное удлинение у такого чугуна достигает 10%, и им можно заменить литую и ковкую сталь. Из ковкого чугуна с основой из зернистого перлита изготавливают даже такие ответственные изделия, как коленчатые и кулачковые валы.

### 2.3.2. Нормализация чугуна

Упрочняющая термическая обработка серого чугуна не получила такого широкого распространения, как термообработка стали. Это объясняется тем, что пластинчатый графит, действуя как внутренние надрезы, сильно снижает прочность и пластичность металлической основы. Поэтому изменение ее строения при термической обработке не дает большого эффекта упрочнения и часто нерентабельно. Эффективнее термообработка чугунов с более благоприятной формой графита, в особенности высокопрочных чугунов с шаровидным графитом. К такой термической обработке чугуна относится нормализация, повышающая прочность, твердость и износостойкость.

Нормализация чугуна - это термическая обработка, при которой главными процессами являются аустенитизация и последующее перлитное превращение.

Нормализации подвергают отливки главным образом с ферритной и феррито-перлитной матрицей и реже - с перлитной. Отливки нагревают до 850-950°C и после выдержки в течение 0,5-3ч охлаждают на спокойном воздухе или в воздушной струе. Отливки сложной формы для уменьшения остаточных напряжений рекомендуется, начиная с температуры около 500°C, охлаждать в печи.

При нагреве сначала проходит аустенитизация, включающая  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение, растворение в аустените графита и перлитного цементита (если матрица содержит перлит). После аустенитизации структура чугуна состоит из аустенита и графита. При дальнейшем нагреве графит частично растворяется в аустените в соответствии с ходом линии S'E' и количество связанного углерода возрастает. В случае ускоренного охлаждения на воздухе идет перлитный распад аустенита и вся матрица приобретает перлитную или сорбитную структуру. Упрочнение при нормализации



достигается благодаря двум факторам: устранению структурно-свободного феррита (повышению концентрации связанного в цементит углерода) и увеличению дисперсности перлита. Твердость чугуна возрастает от HB150 до HB200-250. Эффект упрочнения зависит от исходной структуры. Наибольшее упрочнение получается при нормализации ферритного чугуна, так как при этом мягкая ферритная основа заменяется более твердой перлитной. При нормализации перлитного чугуна лишь увеличивается дисперсность эвтектоида. Но даже в этом случае сопротивление износу может возрасти в полтора раза.



### ТЕМА 3. ЗАКАЛКА

Закалка - это термическая обработка, при которой главным процессом является формирование неравновесной структуры во время ускоренного охлаждения.

Существуют три принципиально отличных один от другого вида закалки: закалка с полиморфным превращением, закалка без полиморфного превращения и закалка с плавлением поверхности. Из самого названия этих видов термической обработки видно, что они различаются типом фазовых превращений.

Закалку с полиморфным превращением (или закалку на мартенсит) человек начал использовать задолго до нашей эры. На протяжении веков это был основной способ упрочнения сталей. Теперь закалку на мартенсит применяют не только к сталям, но и к сплавам цветных металлов.

Закалка без полиморфного превращения была открыта на рубеже XX в. Ее промышленное использование началось одновременно с применением дуралюмина в авиастроении. С 20-30-х годов закалка без полиморфного превращения в сочетании со старением становится основным способом упрочнения сплавов на основе цветных металлов.

Закалка с плавлением поверхности - это новый вид термической обработки, имеющий значительно более узкое применение по сравнению с двумя первыми видами закалки. Она появилась в 70-е годы, когда в промышленности начали использовать лазерный нагрев изделий.

Основные параметры закалки любого вида - температура нагрева, время выдержки и скорость охлаждения.

Температура нагрева и время выдержки должны быть такими, чтобы произошли необходимые фазовые изменения, например образование высокотемпературной фазы из одной или нескольких низкотемпературных фаз, растворение избыточной фазы в матричной и др. В этом отношении закалка аналогична отжигу 2-го рода.

Скорость охлаждения при закалке должна быть достаточно большой, чтобы при понижении температуры были подавлены диффузионные фазовые превращения и образовывалась метастабильная структура. Этим закалка отличается от отжига 2-го рода.

### 3.1. Закалка без полиморфного превращения

Закалка без полиморфного превращения - это термическая обработка, фиксирующая при более низкой температуре состояние сплава, свойственное ему при более высокой температуре.

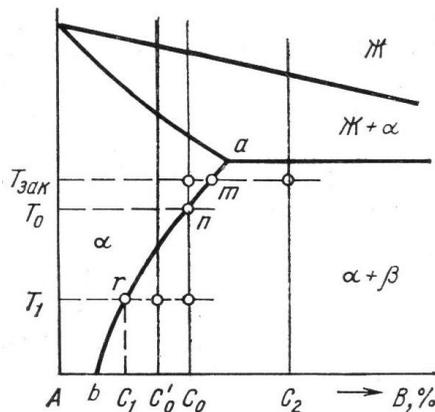


Рис. 34. Схема к объяснению закалки без полиморфного превращения

Закалка без полиморфного превращения применима к любым сплавам, в которых одна фаза полностью или частично растворяется в другой. Например, в сплаве  $C_0$  на рис. 34 при нагреве до  $T_{\text{зак}}$   $\beta$ -фаза растворяется в матричной  $\alpha$ -фазе. При обратном медленном охлаждении  $\beta$ -фаза выделяется из  $\alpha$ -фазы, в которой концентрация компонента  $B$  уменьшается в соответствии с ходом сольвуса  $\alpha\beta$ . Так как составы  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз различны, то выделение  $\beta$ -фазы связано с диффузионным перераспределением компонентов.

При достаточно быстром охлаждении диффузионное перераспределение, необходимое для зарождения и роста кристаллов  $\beta$ -фазы, не успевает пройти и  $\beta$ -фаза не выделяется из  $\alpha$ -раствора. После такой термообработки (закалки) сплав при комнатной температуре состоит из одной  $\alpha$ -фазы, как и при температуре нагрева под закалку.

При температуре нагрева под закалку  $T_{\text{зак}}$  в сплаве  $C_0$  твердый раствор ненасыщенный. После закалки  $\alpha$ -раствор при комнатной температуре имеет такой же состав, как и при температуре закалки, но он уже пересыщенный, так как состав насыщенного раствора соответствует точке  $b$ .

Таким образом, при закалке без полиморфного превращения образуется пересыщенный твердый раствор. Такая закалка к чистым металлам принципиально неприменима. Рассмотренную на примере сплава  $C_0$  закалку без полиморфного превращения



широко применяют к алюминиевым, магниевым, никелевым, медным и другим сплавам, а также к некоторым легированным сталям.

Закалкой далеко не всегда фиксируют однофазное состояние. Например, в сплаве  $C_2$  (см. рис. 34) при любых температурах, вплоть до эвтектической, содержится  $\beta$ -фаза. При температуре закалки  $T_{\text{зак}}$  в этом сплаве находятся насыщенный твердый раствор состава точки  $m$  и нерастворенный избыток  $\beta$ -фазы. При достаточно медленном охлаждении из-за выделения  $\beta$ -фазы из  $\alpha$ -раствора его состав должен изменяться по линии  $mb$ . При быстром охлаждении происходит закалка:  $\beta$ -фаза не успевает выделиться из  $\alpha$ -раствора и состав его при комнатной температуре так же, как и при температуре закалки, определяется точкой  $m$ . Следовательно, закаленный сплав  $C_2$  содержит пересыщенный  $\alpha$ -раствор состава точки  $m$  и избыточную  $\beta$ -фазу, не растворившуюся при нагреве под закалку. Закалкой сплава  $C_2$  зафиксировано состояние, которое было стабильным при температуре нагрева под закалку.

Принципиально закалка без полиморфного превращения возможна всегда, когда в равновесном состоянии при разных температурах имеется различие в химическом составе фаз.

### **3.1.1. Изменение свойств при закалке без полиморфного превращения**

Изменение свойств при закалке зависит от фазового состава и особенностей структуры сплава в исходном и закаленном состояниях, от условий закалки, предыдущей обработки и других факторов. Направление и величина изменения свойств в разных сплавах весьма различны.

Встречается ошибочное утверждение, что закалка всегда приводит к упрочнению, причем термины «закалка» и «упрочнение» часто неверно считают синонимами. В действительности же закалка может и упрочнять, и разупрочнять сплав. У одних сплавов закалка повышает прочность, но снижает пластичность, у других, наоборот, снижает прочностные характеристики и повышает показатели пластичности, а у третьих повышает и прочность, и пластичность. Наконец, у очень многих сплавов, к которым в принципе можно применить закалку, она практически не изменяет свойств.

Сильное упрочнение с одновременным резким снижением пластичности в промышленных сплавах, подвергаемых закалке



без полиморфного превращения, не наблюдается.

При закалке без полиморфного превращения деформируемых сплавов наиболее частый случай - повышение прочности при сохранении высокой пластичности, которая может мало отличаться от пластичности отожженного сплава. Типичный пример - дуралюмин Д16.

Реже встречаются сплавы, у которых при закалке снижается прочность и сильно возрастает пластичность по сравнению с отожженным состоянием. Типичный пример - бериллиевая бронза БрБ2. У нержавеющей хромоникелевой стали 12Х18Н9 относительное удлинение при закалке после горячей прокатки возрастает с 20 до 45%. Полуфабрикаты из таких сплавов, как бериллиевая бронза и сталь 12Х18Н9, для повышения пластичности перед холодной деформацией не отжигают, а закачивают.

Повышение или снижение прочности при закалке зависит от следующего. С увеличением концентрации легирующего элемента в твердом растворе прочность его возрастает. Поэтому пересыщенный раствор в закаленном сплаве прочнее менее легированного раствора в отожженном сплаве. Прочность отожженного сплава определяется прочностью матричного раствора, а также размером и структурой частиц избыточной фазы и расстояниями между этими частицами. Если в отожженном сплаве торможение дислокаций избыточной фазой не вносит большого вклада в прочность двухфазной смеси (из-за большого расстояния между ее частицами), то при закалке упрочнение раствора благодаря увеличению его легированности перекомпенсирует разупрочнение, связанное с растворением избыточной фазы, и прочность сплава возрастает. Если же растворение избыточной фазы приводит к сильному разупрочнению перекрывающему рост прочности, связанный с повышением концентрации матричного раствора, то сплав при закалке разупрочняется. На суммарном эффекте сказываются величина изменения растворимости при нагреве под закалку и прирост прочности матричного раствора, приходящийся на каждый процент растворяющегося элемента.

При закалке литейных сплавов прочность и пластичность обычно растут по сравнению с литым состоянием (сплавы АЛ8, АЛ9 и МЛ5). В структуре литейных промышленных сплавов избыточные фазы обычно находятся в форме сравнительно крупных частиц с большим межчастичным расстоянием. После их растворения прочность сплава становится выше из-за большей легированности матричного раствора.

Основное назначение за- калки без полиморфного пре-



вращения - подготовка сплава к старению. Закалку некоторых сплавов (БрБ2, 12Х18Н9) используют и как промежуточную смягчающую операцию (вместо отжига) перед холодной деформацией. Наконец, закалка служит окончательной термообработкой для придания изделию необходимого комплекса свойств. Однофазный закаленный сплав может обладать значительно большей пластичностью и более высокой стойкостью против коррозии, чем составленный. Литейный алюминиевый сплав АЛ8 применяют только в закаленном состоянии именно по этим причинам.

### 3.1.2. Нагрев и охлаждение при закалке без полиморфного превращения

#### Нагрев при закалке

Основное исходное положение при выборе температуры закалки - возможно более полное растворение избыточных фаз в матричной фазе.

Если сплав расположен в той области диаграммы состояния, где он способен при нагреве полностью перейти в однофазное состояние (сплав  $C_0$  на рис. 34), температура закалки должна находиться выше линии сольвуса двойной системы. При закалке сплава  $C_0$  с температуры ниже  $T_0$  сохраняется нерастворившаяся  $\beta$ -фаза и матричный  $\alpha$ -раствор оказывается менее легированным, чем при закалке с температур выше  $T_0$ .

Верхнюю границу интервала закалочных температур во избежание пережога выбирают ниже точки солидуса сплава с учетом возможного перепада температур в садке и точности теплового контроля. При оплавлении границ связь между зернами нарушается и под действием закалочных напряжений возникают межкристаллитные трещины. Мелкие трещины можно не обнаружить, но они вызывают снижение пластичности, ударной вязкости, циклической долговечности. При пережоге могут появляться усадочные поры, главным образом, в тройных стыках зерен. Механические свойства снижаются при пережоге из-за образования в процессе закалки межкристаллитных прослоек хрупкой фазы в результате неравновесной кристаллизации оплавленных участков, обогащенных легирующими элементами. Кроме того, причиной пережога служит быстрое проникновение по оплавленным участкам компонентов атмосферы печи, приводящее к образованию оксидов и газовых пузырей. На шлифе небольшой пережог выявляется в виде утолщений границ зерен. Пережог - это неисправимый и самый опасный брак.



Возможная ширина интервала закалочных температур в двойной системе определяется «вилкой» между точками солидуса и сольвуса. Из рис. 34 видно, что у сплава  $C_0'$  возможный интервал закалочных температур шире, чем у сплава  $C_0$ .

Если содержание легирующего элемента превышает предел растворимости и сплав нельзя перевести в однофазное состояние, например  $C_2$  на рис. 34, то температуру нагрева под закалку выбирают возможно ближе к эвтектической (перитектической) температуре с учетом технических возможностей избежать пережога.

Время выдержки при температуре нагрева под закалку выбирают так, чтобы завершились процессы растворения избыточных фаз.

#### Охлаждение при закалке

С понятием «закалка» обычно ассоциируется представление о быстром охлаждении. Действительно, многие изделия закаливают в воде. Однако при закалке необязательно быстрое охлаждение. Важно лишь, чтобы при охлаждении не успел произойти распад матричного раствора. В зависимости от скорости этого распада скорость охлаждения при закалке может быть различной. Для одних сплавов обязательна закалка в холодной воде, а другие, в которых раствор распадается медленно, можно закалывать с охлаждением на воздухе. Существует много промышленных сплавов на основе железа, никеля, алюминия и магния, закаливаемых на воздухе.

### **3.2. Закалка с полиморфным превращением**

Закалка с полиморфным превращением - это термическая обработка металла или сплава, при которой главным является мартенситное превращение высокотемпературной фазы. Поэтому такую термообработку обычно называют закалкой на мартенсит. Эта закалка в принципе применима к любым металлам и сплавам, в которых при охлаждении перестраивается кристаллическая решетка.

#### **3.2.1. Особенности мартенситного превращения в углеродистых сталях**

Мартенситное превращение было открыто при изучении закалки сталей. Ниже кратко рассмотрены наиболее характерные особенности мартенситного превращения в углеродистых сталях, которые более наглядно предстают при сравнении с перлитным



превращением.

1. Мартенситное превращение протекает при быстром охлаждении углеродистой стали с температур выше  $A_1$ , например в воде, когда подавлен диффузионный распад аустенита на смесь двух фаз (феррита и карбида), резко отличающихся по составу от исходного аустенита. Концентрация углерода в мартенсите такая же, как и в исходном аустените. Следовательно, в отличие от перлитного превращения мартенситное превращение - бездиффузионное.

2. Превращение аустенита в мартенсит при охлаждении начинается с определенной для каждой марки стали температуры  $M_n$  или  $M_s$  (в индексе стоят первые буквы слов «начало - start»). Температура начала мартенситного превращения не зависит от скорости охлаждения в очень широком диапазоне скоростей, в то время как температура начала перлитного превращения снижается с ростом скорости охлаждения. В отличие от перлитного мартенситное превращение невозможно подавить даже при самых больших достигнутых скоростях охлаждения. Мартенситообразование происходит в определенном интервале температур между верхней мартенситной точкой  $M_n$  и нижней мартенситной точкой, обозначаемой  $M_k$  или  $M_f$  (в индексе стоят первые буквы слов «конец - finish»). На C-диаграмме превращений переохлажденного аустенита при температурах  $M_n$  и  $M_k$  проходят горизонталы (рис. 35), указывающие на начало и конец мартенситного превращения. Зависимость температур начала и конца мартенситного превращения от содержания углерода показана на рис. 36.

3. При температуре  $M_n$  превращение только начинается, появляются первые кристаллы мартенсита. Чтобы мартенситное превращение развивалось, необходимо непрерывно охлаждать углеродистую сталь в мартенситном интервале  $M_n - M_k$ . Если охлаждение приостановить и выдерживать углеродистую сталь при постоянной температуре внутри этого интервала, то образование мартенсита почти сразу же прекращается. Эта особенность наиболее ярко отличает кинетику мартенситного превращения от перлитного, которое, как показывает C-диаграмма, всегда доходит до конца при постоянной температуре ниже точки  $A_1$ , т.е. оканчивается полным исчезновением аустенита, если время изотермической выдержки достаточно велико. После мартенситного превращения, даже при охлаждении практически «мгновенно», образуется некоторое количество остаточного аустенита.

4. В отличие от перлитного мартенситное превращение в углеродистой стали не имеет инкубационного периода. Дли-



на горизонтали  $M_n$  на рис. 35 никакого физического смысла как отрезок времени, в течение которого идет мартенситное превращение, не имеет. Горизонталь  $M_n$  соответствует температуре, ниже которой чрезвычайно быстро, практически «мгновенно», образуется некоторое количество мартенсита.

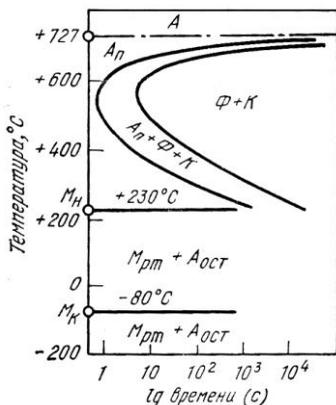


Рис. 35. С-диаграмма с мартенситными точками для стали с 0,8% С: А - устойчивый,  $A_n$  - переохлажденный,  $A_{ост}$  - остаточный аустенит,  $M_{рт}$  - мартенсит; Ф - феррит; К - карбид

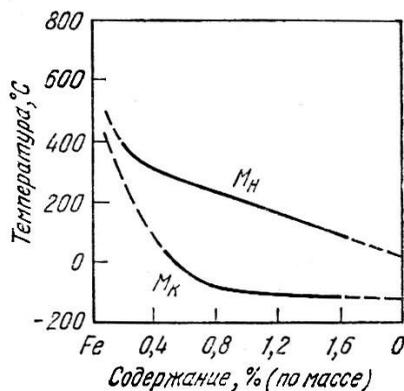


Рис. 36. Зависимость температур начала ( $M_n$ ) и конца ( $M_k$ ) мартенситного превращения от содержания углерода в системе Fe-C

5. Мартенсит образуется в форме пластин, растущих с громадной скоростью (порядка 1 км/с) при любых температурах, в том числе и ниже 0°C. После «мгновенного» образования мартенситная пластина не растет. Количество мартенсита при охлаждении ниже точки  $M_n$  увеличивается не вследствие подрастания уже образовавшихся пластин, а в результате «мгновенного» возникновения все новых и новых пластин. Эта особенность также резко отличает мартенситное превращение от перлитного. В процессе развития перлитного превращения не только образуются новые, но и растут ранее образовавшиеся колонии.

6. Между решетками кристаллов мартенсита и исходного аустенита имеется определенное ориентационное соотношение, закономерная ориентировка решетки мартенсита по отношению к решетке аустенита, в то время как при перлитном превращении решетки фаз, входящих в эвтектоидную смесь, могут быть и про-



извольно ориентированы по отношению к решетке исходного аустенитного зерна.

7. При мартенситном превращении в углеродистых сталях на плоской полированной поверхности образца образуется характерный рельеф, свидетельствующий об изменении формы превращенного объема аустенита. При перлитном превращении такой рельеф не возникает. Характерный рельеф на исходной плоской поверхности образца может служить главным внешним признаком мартенситного превращения в стали.

Мартенситное превращение, открытое при изучении закалки углеродистых и легированных сталей, как выяснилось впоследствии, является одним из фундаментальных способов перестройки кристаллической решетки, свойственным самым разным классам кристаллических веществ: чистым металлам, безуглеродистым сплавам на основе железа, сплавам цветных металлов, полупроводниковым соединениям и др.

Для теории термической обработки наиболее важны исследования мартенситных превращений в системах Fe - C (см. рис. 23) и Fe - Ni.

Обе системы представляют исключительно большой практический интерес: Fe - C как основа сталей, а Fe - Ni как основа сравнительно молодой группы высокопрочных мартенситно-старяющих сплавов.

Ниже на примере этих систем рассмотрены основные закономерности мартенситных превращений.

### 3.2.2. Термодинамика мартенситных превращений

Рассмотрим на примере сплавов Fe - C превращения в системе эвтектоидного типа.

Распад аустенита на феррито-карбидную смесь - это связанный с перераспределением углерода диффузионный процесс с перемещением атомов на расстояния, намного превышающие период решетки аустенита.

При быстром охлаждении углеродистой стали (закалка в воде - сотни градусов в секунду) аустенит успевает сильно переохладиться, не претерпев диффузионного распада на смесь двух фаз. Но аустенит не может полностью сохраниться при любом сколь угодно быстром охлаждении до комнатной температуры, так как в углеродистой стали его энергия Гиббса начиная с некоторой температуры  $T_0$ , оказывается выше энергии Гиббса пересыщенного твердого раствора углерода в  $\alpha$ -железе (мартен-



сита), имеющего состав, одинаковый с составом исходного аустенита, и отличающегося от него типом кристаллической решетки.

Мартенсит - метастабильная фаза; она отсутствует на диаграмме состояния Fe - C (см. рис. 23), так как в равновесных условиях, когда система обладает абсолютным минимумом энергии Гиббса, структура сталей ниже точки  $A_1$  ( $727^\circ\text{C}$ ) состоит из смеси двух стабильных фаз - феррита и цементита. Мартенсит при любых температурах обладает большей энергией Гиббса, чем эта смесь, но ниже температуры  $T_0$  он отличается меньшей энергией Гиббса, чем переохлажденный аустенит. Когда в условиях большого переохлаждения не может произойти диффузионный распад аустенита на феррито-карбидную смесь, приводящий систему к абсолютному минимуму энергии Гиббса, то аустенит бездиффузионным способом превращается в мартенсит, что приводит систему к относительному минимуму энергии Гиббса. У аустенита гранцентрированная кубическая решетка  $\gamma$ -железа, а у мартенсита - тетрагональная, близкая к объемноцентрированной кубической решетке  $\alpha$ -железа. Ниже точки  $A_1$  решетка  $\gamma$ -железа стабильно существовать не может. При больших переохлаждениях в условиях малой подвижности атомов полиморфное  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение происходит, но углерод не успевает выделиться из раствора в виде карбидной фазы.

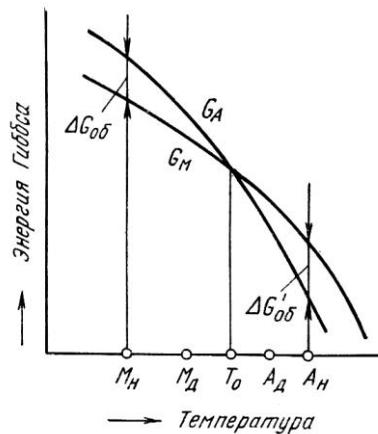
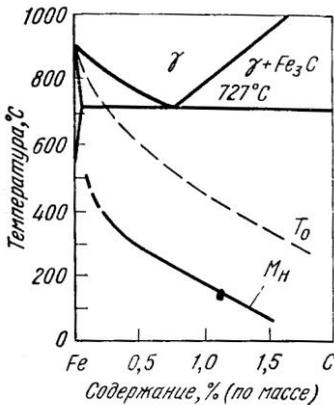




Рис. 37. Зависимости температуры равенства энергии Гиббса аустенита и мартенсита одинакового состава ( $T_0$ ) и температуры  $M_n$  от содержания углерода в системе Fe-C

Рис. 38. Зависимость энергий Гиббса аустенита ( $G_A$ ) и мартенсита ( $G_M$ ) от температуры

В  $\alpha$ -железе при комнатной температуре равновесная растворимость углерода ничтожна (см. рис. 23). Поэтому мартенсит, образующийся в результате бездиффузионного полиморфного превращения аустенита в углеродистой стали, всегда является пересыщенным раствором внедрения углерода в  $\alpha$ -железе. Чем больше углерода в исходном аустените, тем больше его и в мартенсите. С увеличением пересыщенности мартенсита углеродом растет тетрагональное искажение его решетки: отношение осей  $c/a = 1 + 0,046p$ , где  $p$  - концентрация углерода, % (по массе). У чистого  $\alpha$ -железа  $c/a = 1$  (кубическая решетка), а у мартенсита, содержащего 2% углерода,  $c/a = 1,09$ .

В системе с эвтектоидным превращением на диаграмму состояния можно нанести линию температур равенства энергий Гиббса двух модификаций твердого раствора. Линия  $T_0$  на рис. 37 указывает температуры метастабильного равновесия переохлажденного аустенита и мартенсита, имеющих одинаковую концентрацию углерода. Каждая точка на линии  $T_0$  отвечает для стали данного состава пересечению температурных кривых энергии Гиббса аустенита и мартенсита (рис. 38). Из-за того, что химический состав двух твердых растворов одинаков, двухкомпонентная система Fe - C ведет себя как однокомпонентная.

#### Температура начала мартенситного превращения

Мартенситное превращение не может начинаться при любом сколь угодно малом переохлаждении относительно температуры  $T_0$ . Здесь существует аналогия с полиморфным превращением в однокомпонентной системе. Образование кристалла мартенсита связано не только с понижением объемной энергии Гиббса ( $\Delta G_{об}$  на рис. 38), но и с появлением поверхностной (межфазной) энергии ( $\Delta G_{пов}$ ) и, что особенно важно, энергии упругой деформации ( $\Delta G_{упр}$ ), препятствующих превращению. Энергия упругой деформации возникает, во-первых, из-за изменения удельного объема при фазовом превращении (при  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении в сплавах на основе железа удельный объем возрастает на 2-3%), и, во-вторых, из-за когерентности решеток мартенсита и исходной фазы.



Результирующее уменьшение энергии Гиббса системы  $\Delta G = -\Delta G_{об.} + \Delta G_{пов.} + \Delta G_{упр.}$ . Для начала мартенситного превращения необходимо настолько переохладить аустенит ниже температуры метастабильного равновесия его с мартенситом, чтобы термодинамический стимул превращения ( $\Delta G_{об.}$ ) достиг необходимой величины. Поэтому температура начала мартенситного превращения (мартенситная точка  $M_n$ ) всегда находится ниже температуры  $T_0$ . В системе Fe - C разность температур  $T_0 - M_n \sim 200-250K$  (см. рис. 37).

Температура  $M_n$  может служить характеристикой сплава определенного состава (при данном режиме предварительной обработки). Горизонталь при температуре  $M_n$  на рис. 35 указывает, что мартенситное превращение в данной стали начинается при одной и той же температуре независимо от скорости охлаждения.

Состав сплава обычно сильно влияет на температуру начала мартенситного превращения. С повышением содержания углерода в стали точка  $M_n$  сильно снижается: в сталях, содержащих менее 1% C, она находится выше  $200^\circ C$ , а при содержании углерода около 2% близка к комнатной температуре (см. рис. 36).

Содержание углерода в стали и в аустените не всегда одинаковое, так как углерод входит в состав карбидов. При повышении температуры закалки, когда карбиды растворяются в аустените и концентрация углерода в нем возрастает, точка  $M_n$  снижается.

Изменение состава влияет на температуру начала мартенситного превращения, так как меняется температура  $T_0$ , а также степень переохладения  $T_0 - M_n$ . В частности, добавки, увеличивающие модуль упругости матрицы (аустенита), затрудняют образование мартенсита:  $\Delta G_{упр.}$  растет и соответственно степень переохладения  $T_0 - M_n$  увеличивается.

#### Обратимость мартенситного превращения

Из схемы на рис. 38 вытекает, что сплав, закаленный на мартенсит, при нагреве до температур выше  $T_0$  может претерпеть обратное мартенсито-аустенитное превращение, когда будет достигнута определенная степень перегрева и определенная движущая сила превращения  $\Delta G$ . По аналогии с точкой  $M_n$  температуру начала бездиффузионного, образования аустенита обозначают  $A_n$  (рис. 38 и 39).

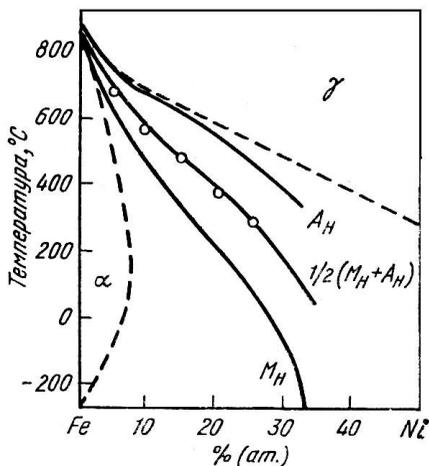


Рис. 39. Зависимость температур начала мартенситного превращения при охлаждении ( $M_n$ ) обратного мартенситного превращения при нагревании ( $A_n$ ) и расчетной температуры равенства энергии Гиббса аустенита и мартенсита  $T_0 = 1/2 (M_n + A_n)$  от содержания никеля в системе. Fe-Ni (по данным Кауфмана и Коэна): пунктирные линии - границы  $\alpha$ - и  $\gamma$ - областей на диаграмме стабильных равновесий

Образование аустенита мартенситным путем возможно только в таких условиях, когда подавлено диффузионное перераспределение компонентов в исходном мартенсите.

Для этого температура  $T_0$  должна быть невысокой, а нагрев надо проводить ускоренно.

В углеродистых сталях обратное мартенситное превращение не было обнаружено, что можно объяснить высокой подвижностью атомов углерода в растворе внедрения: при нагреве диффузионный распад мартенсита (отпуск) проходит раньше, чем достигается температура  $A_n$ . Обратное мартенситное превращение наблюдали в сплавах системы Fe-Ni (при высоком содержании никеля, когда точка  $T_0$  достаточно низка), в медных сплавах (например, алюминиевых бронзах) и в титановых сплавах. В этих сплавах обратное мартенситное превращение имеет все главные признаки прямого. Скорость нагрева мало влияет на точку  $A_n$ .

Превращение, начинаясь при одной температуре ( $A_n$ ), заканчивается при более высокой температуре ( $A_k$ ). Например, в сплаве Fe - 32,5% Ni температура  $A_n = 300-310^\circ\text{C}$ , а  $A_k = 400-410^\circ\text{C}$ . При обратном мартенситном превращении наблюдается рельеф на полированной поверхности образца, причем иногда он воспроизводит рельеф прямого превращения. Кристаллы при обратном превращении, как и при прямом, образуются чрезвычайно быстро.



### 3.2.3. Механизм мартенситного превращения

#### Сдвиговый (мартенситный) и нормальный механизмы перестройки решетки

Изучение мартенситных превращений привело к представлению о том, что в зависимости от условий могут реализоваться два механизма перестройки решетки - сдвиговый (мартенситный) и так называемый «нормальный».

Нормальное превращение. При нормальном полиморфном превращении кристаллы новой фазы растут путем неупорядоченных, взаимно не связанных переходов атомов через границу. Отрываясь в результате термической активации от решетки исходной фазы, например  $\gamma$ -железа, атомы поодиночке (или небольшими группами) присоединяются к решетке новой фазы, например  $\alpha$ -железа, и в результате граница кристалла  $\alpha$  мигрирует в сторону кристалла  $\gamma$ . новая фаза «поедает» материнскую фазу. Такое независимое одно от другого неупорядоченное перемещение атомов через границу раздела фаз похоже на самодиффузионный процесс роста кристаллов при первичной рекристаллизации и отличается от него лишь происхождением термодинамического стимула. В случае первичной рекристаллизации разность энергий Гиббса исходных и новых зерен является следствием большей дефектности строения исходных (деформированных) зерен той же фазы, а при полиморфном превращении металла термодинамическим стимулом является разность энергий Гиббса двух фаз с разной кристаллической решеткой. Как и рекристаллизация, неупорядоченная перестройка решетки (нормальное превращение) может идти только при высоких температурах.

Сдвиговое (мартенситное) превращение. Механизм перестройки решетки при мартенситном превращении описан в классических работах Г. В. Курдюмова. Сдвиговый (мартенситный) механизм фазового превращения отличается упорядоченным, кооперативным, взаимосвязанным характером перемещений атомов на расстояния меньше межатомных без обмена атомами так, что соседи любого атома в исходной фазе остаются его соседями в новой, мартенситной фазе. В этом состоит главная особенность сдвиговой перестройки решетки, позволяющая понять многие характерные черты мартенситных превращений, прежде всего когерентность на границе растущего мартенситного кристалла.

Действительно, если при превращении соседи любого атома в исходной фазе остаются его же соседями в новой фазе, на гра-



нице фаз окружение из старых соседей вокруг каждого атома также должно сохраняться, т.е. граница должна быть когерентной.

Когерентность, упругое сопряжение двух решеток на границе мартенсита и исходной фазы обуславливают возможность чрезвычайно быстрого движения границы в сторону матрицы даже при очень низких температурах, так как для такого «скользящего» движения не требуется диффузии с миграцией атомов на расстояния, превышающие межатомные. На границе происходит лишь кооперативное перемещение атомов на расстояния меньше межатомного, результатом которого и является перемещение самой границы в сторону исходной фазы, т.е. рост мартенситного кристалла.

С ростом мартенситного кристалла на когерентной границе накапливается упругая деформация, пока, наконец, не достигается предел текучести и наступает разрядка упругих напряжений вследствие нарушения когерентности. Теперь уже, когда на границе кристалла мартенсита с материнской фазой возникает неупорядоченное расположение атомов, «скользящее» движение границы становится невозможным и быстрый рост кристалла по мартенситному механизму прекращается. Дальнейший рост кристалла мартенсита возможен только путем неупорядоченного перехода атомов через границу, а так как мартенситное превращение протекает в области температур, где самодиффузия идет крайне медленно, то и подрастание мартенситного кристалла после разрыва когерентности может практически не наблюдаться.

Таким образом, рассмотренный механизм сдвиговой перестройки решетки объясняет две важные особенности мартенситного превращения: громадную скорость роста кристаллов мартенсита в условиях малой подвижности атомов (вплоть до температур, близких к абсолютному нулю) и быстрое прекращение их роста.

Кооперативное, одинаково направленное перемещение атомов при сдвиговом превращении вызывает макроскопическое изменение формы превращенного объема, а в месте выхода мартенситного кристалла на открытую поверхность исходной фазы - наклон соответствующего участка поверхности. Этим объясняется обязательное образование характерного рельефа при мартенситном превращении на исходной плоской поверхности образца.

Для полиморфного превращения твердых растворов по мартенситному механизму характерна еще одна важная особенность - отсутствие диффузионного перераспределения ком-



понентов. Действительно, если атомы во время превращения не обмениваются местами и каждый атом не меняет своего окружения, то концентрация образующегося твердого раствора должна быть в точности такой же, как и в исходной фазе (например, концентрация углерода в мартенсите такая же, как и в аустените).

Отсутствие диффузионного перераспределения атомов разного сорта само по себе не является определяющим признаком мартенситного превращения. Во-первых, в чистом металле, например железе, состоящем из атомов одного сорта, при полиморфном превращении вообще не может быть речи о таком перераспределении. В то же время и в чистом металле в определенных условиях проходит мартенситное полиморфное превращение, отличающееся, от нормального превращения в том же металле. Во-вторых, в сплавах возможно образование новой фазы того же состава, что и исходная, путем нормальной перестройки решетки. Такое превращение называют массивным.

Массивное превращение, являющееся разновидностью нормального, происходит вследствие перемещения некогерентной межфазной границы в сторону исходной фазы в результате неупорядоченных переходов атомов на короткие расстояния в районе этой границы. Диффузии на дальние расстояния, необходимой для диффузионного перераспределения компонентов, здесь не требуется, в связи с чем скорость роста массивной фазы сравнительно большая (достигает значений около 1 см/с) и превращение может успеть произойти даже в период закалочного охлаждения.

Массивные кристаллы (в отличие от тонких мартенситных пластин) имеют искривленные границы неправильной формы.

Массивное превращение происходит в граничных твердых растворах на базе металла [например, в сплавах Fe - Ni, содержащих до 6% (ат.) Ni] и в промежуточных фазах [например,  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение в латуни с 37-38% (ат.) Zn].

Нормальные полиморфные превращения в чистых металлах по существу также являются массивными, хотя использование этого понятия для чистых металлов не имеет особых преимуществ, так как других нормальных превращений в чистых металлах нет.

Мартенситное превращение часто называют бездиффузионным. Этот термин следует понимать не как отсутствие диффузионного перераспределения компонентов, что свойственно и нормальному массивному превращению в сплавах, а как отсутствие неупорядоченных перемещений атомов, характерных



для самодиффузии.

### Термоупругое равновесие фаз

Представление о когерентном росте позволило Г. В. Курдюмову предсказать явление термоупругого равновесия кристаллов мартенсита и исходной фазы, позднее обнаруженное в алюминиевых бронзах, латунях и других сплавах. Сущность этого явления состоит в следующем.

При когерентном росте кристалла мартенсита результирующее изменение энергии Гиббса  $\Delta G = -\Delta G_{об} + \Delta G_{пов} + \Delta G_{упр}$ . Накопление энергии упругой деформации решетки может привести к тому, что рост кристалла мартенсита при понижении температуры прекращается еще до разрыва когерентности: увеличение составляющей  $\Delta G_{упр}$  идет быстрее, чем увеличение «движущей силы»  $\Delta G_{об}$ , и результирующая «движущая сила» превращения  $\Delta G$  становится равной нулю. Тогда устанавливается термоупругое равновесие между мартенситом и матрицей. Это равновесие смещается в ту или иную сторону с изменением температуры: при понижении температуры  $\Delta G_{об}$  возрастает и кристалл растет, пока не установится новое термоупругое равновесие (или не нарушится когерентность), а при повышении температуры  $\Delta G_{об}$  уменьшается и кристалл будет сокращаться в размерах (если при охлаждении граница не превратилась в некогерентную).

Межфазные границы при повышении температуры перемещаются по путям, обратным тем, которые они проходили при охлаждении. Важно подчеркнуть, что в случае термоупругого равновесия обратное мартенситное превращение начинается не выше  $T_0$  (см. рис. 38), а ниже температуры начала прямого мартенситного превращения, т.е.  $A_n < M_n$ .

Основные условия реализации термоупругого равновесия:

- 1) накопление большой упругой энергии, которая может компенсировать рост  $\Delta G_{об}$  при охлаждении и реализоваться в виде движущей силы обратного мартенситного превращения при нагреве;
- 2) отсутствие релаксационных процессов, которые могут нарушить когерентность на межфазной границе и термоупругое равновесие. Если когерентность полностью нарушается, то обратное мартенситное превращение сможет начаться только при перегреве мартенсита выше  $T_0$  ( $A_n > T_0$ ).

Обнаружение «термоупругих» кристаллов мартенсита служило блестящим подтверждением правильности представлений о когерентности на границе мартенсита с исходной фазой и о ведущей роли соотношения  $\Delta G_{об}$  и  $\Delta G_{упр}$  в термодинамике мартен-



ситных превращений. Позднее оказалось, что термоупругое равновесие представляет очень большой практический интерес в связи с разработкой сплавов, способных «запоминать» форму.

### Условия реализации нормального и мартенситного превращений

Основные условия, необходимые для проявления того или иного механизма превращения высокотемпературной модификации в низкотемпературную, проанализированы Г. В. Курдюмовым.

Если температура стабильного равновесия двух модификаций чистого металла достаточно высока (например, 911°C у железа, 882,5°C у титана, 865°C у циркония и 660°C у урана), то могут реализоваться оба механизма перестройки решетки. При сравнительно малых переохлаждениях, когда подвижность атомов достаточно высока, идет нормальное полиморфное превращение с неупорядоченной перестройкой решетки. Мартенситное превращение при малых переохлаждениях идти не может и поэтому не составляет конкуренции нормальному превращению. Объясняется это тем, что при неупорядоченной перестройке решетки упругая деформация кристаллов исходной фазы обусловлена только изменением удельного объема, а при мартенситном превращении - также и когерентностью решеток исходной фазы и мартенситного кристалла. Большая величина  $\Delta G_{упр}$  при мартенситном превращении требует большого термодинамического стимула ( $\Delta G_{об}$ ) для развития превращения и, следовательно, большего переохлаждения высокотемпературной модификации, чем это необходимо для развития нормального превращения.

С ростом степени переохлаждения скорость неупорядоченной перестройки решетки возрастает, достигает максимума и затем падает в соответствии с С-кривой. При сравнительно больших переохлаждениях, когда разность энергий Гиббса двух модификаций становится достаточной, чтобы шло мартенситное превращение, оно происходит намного раньше, чем успеет начаться очень вялое при низкой температуре нормальное превращение. Например, у чистого железа (при содержании 0,0015% С) температура  $M_n$  равна 750°C, что соответствует степени переохлаждения около 160°C. При переохлаждении  $\gamma$ -железа до температур, находящихся в интервале 911- 750°C, протекает нормальное  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение, а ниже 750°C - мартенситное  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение.

У металлов с высокой температурой равновесия модификаций не всегда легко получить такие большие степени переохлаждения, которые необходимы для начала мартенситного превра-



щения. Так, например, для реализации мартенситного механизма полиморфного превращения в железе образцы следует сильно перегреть в  $\gamma$ -области и очень быстро охлаждать, чтобы подавить развитие нормального превращения при меньших степенях переохлаждения.

Если у чистого металла температура равновесия двух модификаций сравнительно низкая (например,  $400^{\circ}\text{C}$  у кобальта и  $-196^{\circ}\text{C}$  у лития), то из-за малой подвижности атомов реализуется только мартенситное превращение, а неупорядоченная перестройка решетки вообще не наблюдается.

Из всего изложенного следует, что определение «нормальное» превращение - полностью условное, так как мартенситное превращение является не менее обычным для фазовых переходов в твердом состоянии.

В твердых растворах на базе полиморфных металлов реализация того или иного механизма превращения зависит от того, как легирующий элемент изменяет температуру равновесия двух модификаций. Например, при легировании железа никелем и марганцем можно так сильно понизить температуру равновесия двух фаз, что нормальное  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение становится невозможным и наблюдается только мартенситная перестройка решетки.

Противоположный случай - легирование кобальта элементами, которые так повышают температуру равновесия двух модификаций, что, кроме мартенситного превращения, идущего при достаточно большом переохлаждении, становится возможным и нормальное превращение (при малых степенях переохлаждения).

#### Кристаллогеометрия превращения аустенита в мартенсит

Для понимания строения мартенсита в сталях необходимо знать кристаллогеометрию перестройки г. ц. к. решетки аустенита в объемноцентрированную тетрагональную решетку мартенсита, близкую к о. ц. к. решетке  $\alpha$ -железа. Следующее простое изменение формы элементарной ячейки аустенита, известное в литературе как деформация Бейна, позволяет составить представление о характере кристаллогеометрии мартенситного превращения в стали (рис. 40).

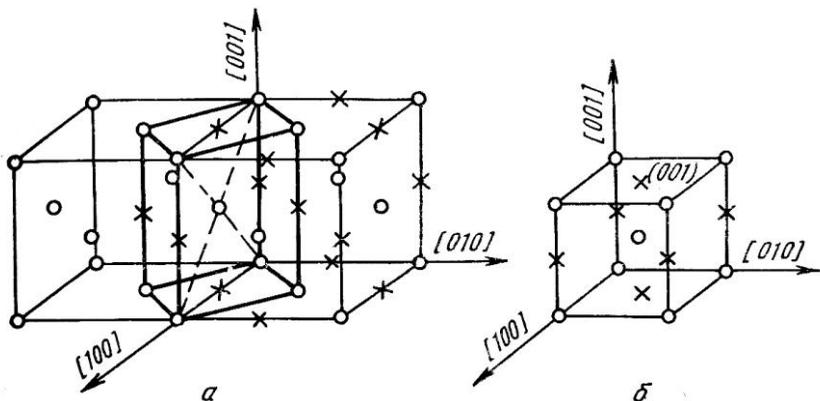


Рис. 40. Деформация Бейна, превращающая решетку аустенита (а) в решетку мартенсита (б)

На рис. 40, а показаны две соседние кубические элементарные ячейки г. ц. к. решетки аустенита. Атомы железа, отмеченные кружками, расположены в вершинах кубов и центрах их граней. Атомы углерода, растворенного в  $\gamma$ -железе по способу внедрения, статистически равномерно занимают часть октаэдрических пустот г. ц. к. решетки. (Для упрощения указаны не все положения атомов железа и углерода). Октаэдрические пустоты, помеченные крестиками, находятся на серединах ребер и в центре объемов кубических ячеек (рис. 40, а). Все эти пустоты структурно эквивалентны, неразличимы.

В г. ц. к. решетке аустенита можно мысленно выделить не только кубическую, но и тетрагональную элементарную ячейку (на рис. 40, а она показана жирными линиями).

В этой тетрагональной ячейке аустенита отношение периодов  $c/a = \sqrt{2}$ , в то время как у решетки мартенсита экспериментально установленная степень тетрагональности ( $c/a$ )  $< 1,09$ . Деформация Бейна, простейшим способом превращающая решетку аустенита (см. рис. 40, а) в решетку мартенсита (рис. 40, б), состоит в сжатии тетрагональной ячейки аустенита вдоль ее оси  $c$  и одновременном увеличении размеров вдоль осей  $a$ .

В г.ц.к. решетке аустенита атомы углерода статистически равномерно распределены по октаэдрическим пустотам вдоль направлений трех ребер куба  $[100]$ ,  $[010]$  и  $[001]$  (см. крестики на рис. 40, а). Но в той же самой решетке аустенита атомы углерода



избирательно расположены по отношению к направлениям ребер тетрагональной ячейки: они находятся только на середине ребер вдоль оси  $[001]$  к в центре горизонтальных граней тетрагональной ячейки, т.е. тоже вдоль направления  $[001]$ . По окончании превращения внедренные атомы углерода продолжают располагаться в решетке мартенсита в октаэдрических пустотах только вдоль направления  $[001]$ , не занимая пустот в направлениях  $[100]$  и  $[010]$  (см. рис. 40, б). Находясь между атомами железа в рядах, параллельных оси  $[001]$ , атомы углерода не позволяют деформации Бейна превратить г. ц. к. решетку в о. ц. к. с отношением периодов, равным единице. Степень тетрагонального искажения решетки мартенсита  $c/a$  растет прямо пропорционально концентрации в нем углерода.

Подвижность атомов углерода даже при комнатной температуре достаточна, чтобы по окончании превращения они смогли перераспределиться и занять ближайшие свободные октаэдрические пустоты вдоль направлений  $[100]$  и  $[010]$  с одновременным исчезновением тетрагональности. Для этого достаточно диффузионных перемещений на очень малые расстояния - в пределах одной элементарной ячейки. Однако в действительности решетка мартенсита сохраняет тетрагональность при комнатной температуре. Теоретический анализ показал, что между атомами углерода в мартенсите стали существует такое деформационное взаимодействие, которое делает термодинамически выгодным их упорядоченное распределение с предпочтительным расположением вдоль одной из кристаллографических осей. Таким образом, тетрагональное искажение решетки мартенсита отвечает минимуму энергии Гиббса благодаря минимизации энергии упругой деформации решетки, связанной с внедренными атомами углерода, при их упорядоченном расположении.

С повышением температуры дальний порядок в расположении атомов углерода должен был бы исчезнуть. Но этому препятствует упруго-напряженное состояние кристалла мартенсита в матрице остаточного аустенита. Благодаря ему дальний порядок в пересыщенном твердом растворе углерода в  $\alpha$ -железе (мартенсите) сохраняется при всех температурах, при которых мартенсит еще не претерпевает распада.

Важную роль в развитии представлений о механизме мартенситного превращения сыграло установление рентгеновским методом ориентационных соотношений решеток исходной и мартенситной фаз. Для сплавов железа известны три главных ориентационных соотношения решетки аустенита и мартенсита:



Курдюмова - Закса, Нишиямы и Гренингера - Трояно.

Ориентационное соотношение Курдюмова - Закса (пример - углеродистые стали с 0,5-1,4%С) можно записать в следующей форме:

$$(111)_A \parallel (101)_M \text{ и } [1\bar{1}0]_A \parallel [11\bar{1}]_M.$$

Такого рода взаимная ориентация решеток легко объяснить: плоскость плотнейшей упаковки  $\{111\}$  в г. ц. к. решетке наиболее близка по атомному строению к плоскости плотнейшей упаковки  $\{110\}$  в о. ц. к. решетке, а направление плотнейшей упаковки  $\langle 110 \rangle$  в г. ц. к. решетке наиболее близко по атомному строению к направлению плотнейшей упаковки  $\langle 111 \rangle$  в о. ц. к. решетке. Подобная взаимная ориентация решеток наиболее полно удовлетворяет принципу структурного соответствия. Так как в г. ц. к. решетке аустенита имеются четыре кристаллографически эквивалентные плоскости типа  $\{111\}$ , а именно  $(111)$ ,  $(\bar{1}11)$ ,  $(1\bar{1}\bar{1})$ ,  $(11\bar{1})$ , и шесть кристаллографически эквивалентных направлений типа  $\langle 110 \rangle$ , то относительно одного положения кристалла аустенита возможны 24 ориентации кристаллов мартенсита, удовлетворяющие соотношению Курдюмова - Закса.

Ориентационное соотношение Нишиямы, (пример - сплавы железа с 27-34% Ni) можно записать в форме

$$(111)_A \parallel (101)_M \text{ и } [1\bar{2}1]_A \parallel [10\bar{1}]_M.$$

Соотношение Гренингера - Трояно (пример - сплав Fe-22% Ni - 0,8% С) является промежуточным между соотношениями Курдюмова - Закса и Нишиямы.

Деформация Бейна, наглядно поясняющая, как с помощью кратчайших атомных смещений г. ц. к. решетка аустенита может превратиться в объемноцентрированную тетрагональную решетку мартенсита, одна не в состоянии привести, например, к 24 ориентациям Курдюмова - Закса, так как ребра элементарной ячейки мартенсита остаются параллельными ребрам исходной тетрагональной ячейки аустенита (см. рис. 40). Для получения ориентационного соотношения Курдюмова - Закса необходимы более сложные траектории атомных перемещений, чем при деформации Бейна. Истинные траектории движения атомов при мартенситном превращении неизвестны. Формально все экспериментально обнаруженные ориентационные соотношения решеток аустенита и мартенсита можно получить, дополнив деформацию Бейна поворотом решетки мартенсита, при котором становятся параллельными соответствующие плоскости и соответствующие направле-



ния в решетках исходной и мартенситной фаз.

### Зародыши мартенсита

Вопрос о том, что представляют собой зародыши мартенсита, наиболее трудный во всей проблеме мартенситных превращений. Гипотеза гомогенного зарождения, связанного с флуктуационным образованием зародыша критического размера, большинством исследователей отвергается, так как из-за высокой энергии упругих искажений работа гомогенного образования критического зародыша столь велика, что вероятность его флуктуационного появления ничтожна.

Большинство гипотез предполагает гетерогенное зарождение мартенсита, привязывая центры превращения к особым субмикроучасткам в исходной фазе, причем в разных металлах и сплавах природа и строение таких участков зарождения могут быть разными. Из рассмотрения исключаются границы и субграницы, так как эксперимент показывает, что они не являются местами предпочтительного образования мартенситных кристаллов.

Прямым доказательством гетерогенного зарождения считаются результаты опытов по исследованию мартенситного превращения в дисперсных частицах сплава Fe- 30,2% Ni. Около 1/20 общего числа частиц диаметром  $\sim 40$  мкм и менее остались в аустенитном состоянии, не испытав мартенситного превращения, вплоть до  $-196^\circ\text{C}$ , в то время как у обычного массивного образца  $M_n = -20^\circ\text{C}$ . Это объясняется тем, что гомогенно мартенсит не зарождается, а вероятность нахождения участков гетерогенного зарождения в частице аустенита снижается с уменьшением ее размера.

Наиболее просто природа мест гетерогенного зарождения мартенсита трактуется в случаях, когда из фазы с г. ц. к. решеткой образуется мартенсит с гексагональной плотноупакованной (г. п.) решеткой. Дефекты упаковки в г. ц. к. фазе, возникшие при расщеплении дислокаций, являются тонкими прослойками г. п. решетки и поэтому представляют собой как бы готовые двухмерные зародыши гексагонального мартенсита. Такая ситуация имеет место в случае превращения ( $\beta_{\text{г.ц.к.}} \rightarrow \alpha_{\text{г.п.}}$  в кобальте.

В сталях с высоким содержанием марганца (более 10%), а также в нержавеющей хромоникелевых сталях образуется так называемый  $\varepsilon$ -мартенсит, имеющий г. п. решетку, а из него может образоваться обычный  $\alpha$ -мартенсит с объемноцентрированной кубической или тетрагональной решеткой. Готовыми зародышами  $\varepsilon$ -мартенсита являются дефекты упаковки в аустените. В стали с повышенным содержанием марганца и аустените хромо-



никелевых нержавеющей сталей из-за очень низкой энергии дефектов упаковки дислокации сильно расщеплены и, следовательно, имеется множество зародышей гексагонального  $\epsilon$ -мартенсита.

Прямыми наблюдениями в высоковольтном электронном микроскопе обнаружено, что в нержавеющей сталях зародыши  $\epsilon$ -мартенсита действительно появляются на дефектах упаковки аустенита. Вместе с тем  $\alpha$ -мартенсит зарождается в местах скопления дислокаций.

Роль дислокаций в гетерогенном зарождении  $\alpha$ -мартенсита бесспорна, но в чем конкретно состоит эта роль, пока не ясно. По одним гипотезам, группы из нескольких дислокаций в г. ц. к. решетке образуют такую конфигурацию, которая превращает соответствующий микроучасток в зародыш с о. ц. к. решеткой. Другой подход рассматривает дислокации как источник поля внутренних напряжений, уменьшающего работу образования критического зародыша (вплоть до безбарьерного зарождения).

Зарождение мартенсита рассматривают также как результат потери механической устойчивости решетки аустенита в предмартенситном состоянии. В подтверждение этого приводят факты падения модулей упругости аустенита при приближении к точке  $M_n$  у некоторых сплавов.

### **3.2.4. Микроструктура и субструктура сплавов, закаленных на мартенсит**

#### Микроструктура

При исследовании структуры закаленных углеродистых сталей и безуглеродистых сплавов на железной основе выявлены два главных морфологических типа мартенсита: пластинчатый и пакетный.

Эти два типа мартенсита различаются формой и взаимным расположением кристаллов, субструктурой, а также габитусной плоскостью.

Пластинчатый мартенсит (который называют также игольчатым, низкотемпературным и двойникованным) - это хорошо известный «классический» тип мартенсита, наиболее ярко выраженный в закаленных высокоуглеродистых сталях и в безуглеродистых железных сплавах с высокой концентрацией второго компонента, например в сплавах Fe-Ni при содержании более 28% Ni. Кристаллы мартенсита имеют форму тонких линзообразных пластин (рис. 41). Такая форма пластин мартенсита соответствует минимуму энергии упругих искажений при образовании его в ау-



стенитной матрице и аналогична форме механических двойников. Попадание пластины своей большой поверхностью в плоскость шлифа - крайне редкий случай (рис. 42). Произвольные сечения мартенситных пластин плоскостью шлифа при небольших увеличениях микроскопа создают ложное впечатление об игольчатой форме кристаллов. Однако исторически сложившиеся термины «крупноигльчатый» и «мелкоигльчатый» мартенсит широко распространены.

Соседние пластины не параллельны одна другой и часто образуют фермоподобные ансамбли (см. рис. 41). Ввиду интерференции дальнедействующих полей упругих напряжений от каждой пластины такое закономерное их расположение в матричной фазе обеспечивает минимум упругой энергии суммарного поля всего ансамбля из пластинчатых кристаллов.

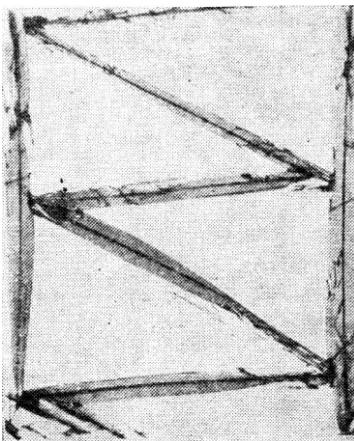


Рис. 41. Фермообразное расположение пластин мартенсита и остаточный аустенит (светлый фон) в закаленной стали с 1,66% С. В пластинах виден мидриб. X550 (Краус и Мадер)

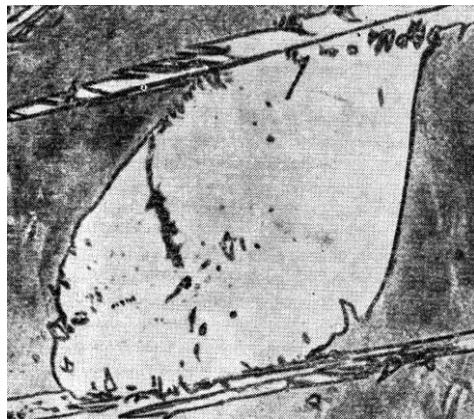


Рис. 42. Редкий случай расположения мартенситной пластины в плоскости шлифа. X750 (А. П. Гуляев, Е. В. Петунина)

Пластины, возникающие в первую очередь (вблизи точки  $M_n$ ), проходят через все аустенитное зерно, расчленяя его на отсеки. Через границу зерна матричной фазы мартенситная пластина, как следует из механизма ее образования, пройти не может, и поэтому максимальный размер мартенситных пластин ограничен размером аустенитных зерен.



В отсеках аустенита при понижении температуры образуются новые мартенситные пластины, размер которых уже ограничен размерами отсека матрицы (см. рис. 41 и схему на рис. 43). По мере развития превращения аустенитное зерно расчленяется на все более мелкие отсеки, в которых образуются все более мелкие мартенситные пластины. При мелком аустенитном зерне, например при малых перегревах стали выше  $A_{c3}$ , пластины мартенсита столь мелки, что «игольчатое» строение на шлифе не видно и мартенсит называют бесструктурным. Такой мартенсит наиболее желателен.

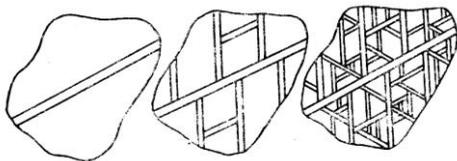


Рис. 43. Схема образования мартенситных пластин разной длины в одном аустенитном зерне

После закалки между пластинами мартенсита при комнатной температуре сохраняется остаточный аустенит (см рис. 41).

В местах столкновения пластин мартенсита, растущих под углом одна к другой, могут возникать механические двойники и микротрещины.

С укрупнением аустенитного зерна укрупняются пластины мартенсита и образование микротрещин в местах их столкновения усиливается.

Пакетный мартенсит (который называют также реечным, массивным, высокотемпературным и недвойникованным) - это широко распространенный морфологический тип, который можно наблюдать в закаленных низкоуглеродистых и среднеуглеродистых сталях, большинстве конструкционных легированных сталей, сравнительно низколегированных безуглеродистых железных сплавах, например в сплавах Fe-Ni при концентрации менее 28% Ni. Кристаллы этого мартенсита имеют форму примерно одинаково ориентированных тонких пластин, припасованных одна к другой и образующих более или менее равноосный пакет. Ширина пластин в пределах пакета примерно одинакова и находится в диапазоне от нескольких микрон до долей микрона (обычно 0,1-0,2 мкм), т. е. может находиться на пределе разрешающей способности светового микроскопа и даже за этим пределом. Поэтому «реечные» кристаллы под световым микроскопом или совсем не видны, или же выявляются как тонкая структура пакетов. В связи с этим в качестве основного структурного элемента шлифа



выступает пакет из пластин, а не отдельные очень тонкие кристаллы. Поэтому мартенсит с такой структурой и был назван пакетным, или массивным, в отличие от игольчатого. В конструкционных легированных сталях внутри мартенситных пакетов между кристаллами мартенсита находятся прослойки остаточного аустенита толщиной 20- 50 нм. В одном аустенитном зерне может образоваться несколько мартенситных пакетов. От зерен феррита, образующихся при нормальном превращении, пакеты мартенсита отличаются не только указанным внутренним строением, которое может не выявляться под световым микроскопом, но и изрезанными вытянутыми контурами.

Образованию пакетного мартенсита свойственны все основные отличительные признаки мартенситного превращения, в том числе и возникновение рельефа на полированной поверхности, соответствующего внутреннему реечному строению.

### Субструктура

Просвечивающая электронная микроскопия выявила во многих сплавах весьма сложную тонкую структуру мартенситных кристаллов с большим количеством дислокаций и двойников. Такая субструктура может возникнуть двумя принципиально разными путями: во-первых, при аккомодационной пластической деформации (скольжением или двойникованием), которая является неотъемлемой составной частью механизма мартенситной перестройки решетки, и, во-вторых, при пластической деформации после образования мартенсита из-за воздействия на мартенситный кристалл окружающей упругой среды. В первом случае можно говорить о первичной субструктуре превращения, а во втором - о вторичной субструктуре деформации. Соответственно различают понятия о двойниках превращения и деформационных (механических) двойниках. Различить же происхождение субструктуры экспериментально не всегда удается. Обсуждаемые ниже факты рассматриваются в предположении, что мы имеем дело с субструктурой превращения.

Субструктура пластинчатого мартенсита характеризуется тем, что уже под световым микроскопом в сечении пластин можно увидеть среднюю линию или, точнее, среднюю зону повышенной травимости, называемую также мидрибом (От англ. midrib - сокращенное midale ribbon (средняя полоска) (см. рис. 41).

Электронная микроскопия показала, что мидриб - это область с плотным расположением параллельных тонких двойниковых прослоек. Плоскость двойникования в мартенсите сплавов на железной основе чаще всего  $\{112\}_M$ . Толщина двойниковых



прослоек в зависимости от состава сплава и условий образования мартенсита колеблется от нескольких десятых до десятков нанометров.

По обе стороны от средней двойникованной зоны находятся периферийные области мартенситной пластины, в которых видны дислокации с относительно небольшой плотностью ( $10^9$ - $10^{10}$  см<sup>-2</sup>).

В связи с тем что мартенситная пластина в общем случае состоит из средней зоны двойникования и периферийных зон скольжения, была выдвинута гипотеза о двух стадиях формирования мартенситной пластины. Вначале в образовании пластины (будущего мидриба) главную роль играет аккомодационная деформация двойникованием. Из-за громадной скорости роста пластины теплота превращения не успевает отводиться и температура на поверхности пластины сильно возрастает, что приводит к смене механизма аккомодационной деформации: переходу от двойникования к дислокационному скольжению (хорошо известно, что с понижением температуры в металлах с о. ц. к. решеткой при быстрой пластической деформации скольжение заменяется двойникованием),

Субструктура пакетного мартенсита качественно отличается от субструктуры пластинчатого мартенсита отсутствием зоны из тонких двойниковых прослоек. Субструктура пакетного мартенсита имеет сложное дислокационное строение, для которого характерны дислокационные сплетения при высокой плотности дислокаций - порядка  $10^{11}$ - $10^{12}$  см<sup>-2</sup>, т. е. такой же, как и в металле после сильной холодной деформации. Рейки часто состоят из вытянутых слегка разориентированных субзерен. Двойниковые прослойки могут встречаться в пакетном мартенсите, но плотность их несравненно меньше, чем в мидрибе пластинчатого мартенсита, а многие рейки вообще не содержат двойников.

Субструктура остаточного аустенита отличается от субструктуры исходного аустенита большей плотностью несовершенств, возникающих при локальной пластической деформации аустенита под действием мартенситных кристаллов. В аустените вблизи мартенситных кристаллов наблюдаются плоские скопления дислокаций, дислокационные сплетения и дефекты упаковки.

#### Термическая стабилизация аустенита

Под термической стабилизацией исходной фазы понимают затруднение ее превращения в мартенсит в результате теплового воздействия.

Термическая стабилизация аустенита, которую обычно называют просто стабилизацией, наблюдается при временной



остановке охлаждения железного сплава в мартенситном интервале атермического превращения. Если прервать охлаждение при температуре  $T_n < M_n$  (но выше  $M_k$ ) и сделать здесь выдержку, то аустенит стабилизируется. Стабилизация проявляется в том, что по возобновлении охлаждения превращение начинается не сразу при температуре  $T_n$ , а после переохлаждения аустенита (гистерезиса) до некоторой температуры  $M'_n$ . При этом мартенсита часто образуется меньше, чем при непрерывном охлаждении и количество остаточного аустенита возрастает. Возобновляющееся при температуре  $M'_n$  мартенситное превращение может протекать взрывообразно (например, в сплавах Fe-Ni-C).

Термическая стабилизация аустенита - сложный процесс. Вполне возможно, что в разных случаях, например в разных температурных интервалах, действуют разные механизмы стабилизации.

В термическую стабилизацию при температурах ниже точки  $M_n$  определенный вклад может внести релаксация упругих напряжений в аустенитной матрице вокруг мартенситных пластин. Эти напряжения вызывают автокаталитический эффект, свойственный всем мартенситным превращениям. Уменьшение упругих напряжений вокруг мартенситных кристаллов хорошо объясняет повышение степени стабилизации с увеличением времени выдержки, но не может объяснить снижения  $\theta$  при больших выдержках.

Для понимания природы стабилизации аустенита весьма важно, что термическая стабилизация наблюдается только в тех сплавах на основе железа, которые содержат, хотя бы и в сравнительно небольшом количестве, элементы внедрения: углерод и азот. Поэтому почти все современные гипотезы механизма термической стабилизации аустенита исходят из предположения о решающей роли сегрегации атомов углерода или азота.

Атомы элементов внедрения во время стабилизирующей выдержки могут сегрегировать в потенциальные участки зарождения в аустените, препятствуя превращению этих участков в зародыши мартенсита. Они могут сегрегировать на межфазную границу матрицы и зародыша, препятствуя его росту.

Весьма убедительна гипотеза, связывающая термическую стабилизацию с деформационным старением - образованием сегрегации из внедренных атомов на дислокациях в аустените. Так как образование мартенситного кристалла вызывает пластическую деформацию аустенитной матрицы, то упрочнение ее при деформационном старении затрудняет мартенситное превращение. Развитие деформационно-

чением времени выдержки при температуре  $T_c$  объясняет рост  $\theta$ . Уменьшение эффекта стабилизации с дальнейшим увеличением времени выдержки легко объяснить перестариванием, с которым связано падение предела текучести аустенита. Достижение отрицательных значений  $\theta$  можно связать с далеко зашедшим перестариванием, которое, во-первых, сильно разупрочняет аустенит и, во-вторых, может привести к обеднению аустенита углеродом вблизи выделений карбида. Такие обедненные углеродом участки имеют повышенную температуру  $M_H$ . С повышением температуры  $T_c$  деформационное старение ускоряется и соответственно ускоряется достижение максимума  $\theta$ .

При комнатной и более высоких температурах могут действовать оба механизма стабилизации: образование сегрегации углерода и релаксация напряжений.

### 3.2.6. Влияние деформации на мартенситное превращение

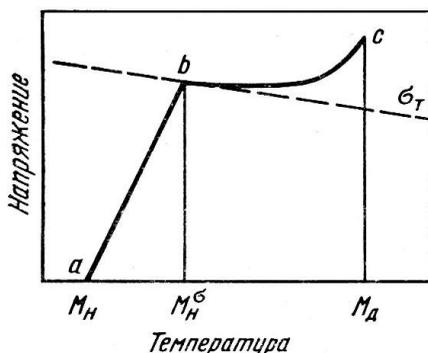


Рис. 44. Напряжения, вызывающие мартенситное превращение при упругой деформации (участок  $ab$ ) в интервале  $M_H - M_H^\sigma$  и при пластической деформации (участок  $bc$ ) в интервале  $M_H^\sigma - M_d$  (схема ио Олсону и Коэну)

Мартенсит напряжения и мартенсит деформации Деформация исходной фазы оказывает сложное влияние на мартенситное превращение. Деформация выше точки  $M_H$  вызывает мартенситное превращение в интервале между температурой  $M_H$  и некоторой температурой  $M_{dr}$ , которая находится где-то ниже точки  $T_{or}$ , иногда очень близко от нее. Аналогично деформация мартенсита вызывает обратное мартенситное превращение в области температур ниже точки  $A_n$  вплоть до некоторой температуры  $A_d$ ). Мартенситное превращение выше  $M_H$  называется и упругой, и пластической деформацией (рис. 44).

Выше точки  $M_H$  термодинамический стимул превращения  $\Delta G_{06}$  не может вызвать превращения. Выше  $M_H$  в некотором ин-



тервале  $M_n - M_n^\sigma$  упругие напряжения способствуют зарождению кристаллов мартенсита в тех же участках исходной фазы, где они появляются ниже  $M_n$  без участия этих напряжений. Энергия напряжений от приложенной нагрузки как бы добавляется к термодинамическому стимулу превращения  $\Delta G_{об}$ , и мартенситное превращение становится возможным при меньших степенях переохлаждения по отношению к  $T_0$ , т. е. при более высоких температурах.

Чем больше удалена температура от  $M_n$  (в сторону  $T_0$ ), тем меньше  $\Delta G_{об}$  и соответственно больше должно быть напряжение упругой деформации, способное вызвать мартенситное превращение (см. участок *ab* на рис. 44). С повышением температуры деформации достигается точка  $M_n^\sigma$ , при которой указанное напряжение становится равным пределу текучести. Выше температуры  $M_n^\sigma$  пластическая деформация обуславливает иной механизм стимулирования мартенситного превращения, а именно образование под действием деформации новых мест зарождения мартенсита. Это и понятно, если учесть, что зародышами мартенсита могут быть определенные группировки растянутых дислокаций. Чем выше температура и соответственно меньше  $\Delta G_{об}$ , тем больше должна быть деформация, способная вызвать мартенситное превращение (см. участок *bc* на рис. 44). Выше температуры  $M_d$  никакая пластическая деформация не может превратить аустенит в мартенсит при деформации. В железных сплавах с относительно высокой энергией дефектов упаковки в аустените при пластической деформации мартенсит образуется по схеме  $\gamma \rightarrow \alpha$ , а в сплавах с низкой энергией дефектов упаковки - по схеме  $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$ .

В связи с изложенным следует различать: 1) мартенсит охлаждения, образующийся без воздействия упругой или пластической деформации, только в результате понижения температуры ниже точки  $M_n$ ; 2) мартенсит напряжения (stress-assisted martensite), образующийся под действием напряжений от приложенной нагрузки (упругой деформации); 3) мартенсит пластической деформации, сокращенно мартенсит деформации (strain-induced martensite), образующийся в результате пластической деформации исходной фазы. Мартенсит напряжения зарождается в тех же местах исходной фазы, что и мартенсит охлаждения; напряжения лишь способствуют его зарождению в этих местах. Мартен-



сит деформации зарождается в участках, подготовленных пластической деформацией.

При температурах выше  $M_n$  мартенсит напряжения может образовываться только в интервале  $M_n - M_n^\sigma$ . Выше температуры  $M_n^\sigma$ , в интервале  $M_n^\sigma - M_d$ , может образовываться только мартенсит деформации. И мартенсит напряжения, и мартенсит деформации могут появляться и в указанных интервалах, и при более низких температурах. Например, экспериментально установлено образование этих двух типов мартенсита в интервале  $M_n - M_n^\sigma$ , когда приложенная нагрузка вызывает пластическую деформацию исходной фазы. Под действием напряжений от нагрузки, приложенной при температурах ниже  $M_n$ , мартенсит напряжения образуется в дополнение к мартенситу охлаждения.

Автокаталитичность, характерная для любого мартенситного превращения, по существу является результатом инициирующего влияния напряжения. Только в этом случае напряжения возникают в исходной фазе при появлении каждого нового кристалла мартенсита.

Эффект мартенситообразования под действием деформации нашел разнообразное практическое применение.

В 60-е годы появился новый класс высокопрочных сталей - так называемые трип-стали или ПНП-стали (ПНП - пластичность, наведенная превращением (англ. - Transformation Induced Plasticity или сокращенно TRIP).

Эти стали, легированные хромом, никелем, молибденом, марганцем и другими элементами, имеют точки  $M_n$  и  $M_d$  ниже комнатной температуры. В аустенитном состоянии при 400- 600°C трип-стали наклепывают для повышения прочности. При этом на дислокациях выделяются карбиды, аустенит обедняется углеродом и точка  $M_d$  поднимается до температуры выше комнатной. Такая сталь обладает ценным сочетанием повышенной прочности (благодаря наклепу и деформационному старению аустенита) и очень высокой пластичности. Когда во время растяжения при комнатной температуре разрывного образца начинается локализация деформации, то под ее действием образуется мартенсит, упрочняющий образец в этом месте, и деформация распространяется на соседние участки аустенита. Таким образом, образование мартенсита под действием пластической деформации предотвращает развитие локализации деформации (образование



шейки), чем обеспечивается высокое относительное удлинение (до 100-150%). Недостаток трип-сталей - трудность получения больших обжатий при сравнительно низких температурах, когда велико сопротивление деформированию и требуется мощное оборудование.

#### Эффект запоминания формы и сверхупругость

Интерес к закономерностям влияния деформации на мартенситное превращение усилился в 70-е годы в связи с промышленным использованием эффекта запоминания формы и сверхупругости.

Эффект запоминания формы (ЭЗФ) проявляется в том, что после придания образцу определенной формы при повышенной температуре ему придают новую форму при более низкой температуре, а после нагрева исходная форма образца восстанавливается.

ЭЗФ внешне проявляется весьма необычно и эффектно. Например, если проволоку, закрученную при повышенной температуре в спираль причудливой формы, выпрямить при комнатной температуре, то при последующем нагреве проволока сама закручивается в спираль точно такой формы, как исходная.

Сверхупругость проявляется в том, что образец претерпевает обратимые деформации, которые на 1-2 порядка больше, чем деформация металлических материалов до условного предела упругости. Металлический сплав, обладающий сверхупругостью, ведет себя подобно резине.

ЭЗФ и сверхупругость связаны с одним и тем же явлением - обратимостью макродеформации образца, обусловленной движением скользящих границ между кристаллами при сдвиговом превращении. Термин «скользящая» применительно к границе используется в том же смысле, что и для дислокации. При скользящем движении атомы смещаются по отношению к своим соседям на расстояния меньше межатомного, нет потока вакансий и других точечных дефектов, энергия активации существенно меньше энергии активации самодиффузии.

В разных сплавах и даже в одном сплаве в неодинаковых условиях могут действовать разные механизмы восстановления формы. Среди них для промышленного использования наиболее важны те, что связаны с обратным мартенситным превращением после деформации.

Ранее уже отмечалось, что мартенситное превращение обязательно сопровождается изменением формы превращенного объема и что в случае термоупругого мартенсита при об-

ратном превращении межфазные границы проходят пути, обратные тем, что они проходили при прямом превращении.

Для сплавов, обладающих ЭЗФ, наиболее важны следующие два воздействия деформации. Во-первых, под действием деформации выше  $M_k$  зарождаются кристаллы мартенсита с преимущественной ориентировкой или предпочтительно растут за счет исходной фазы ранее образовавшиеся кристаллы, имеющие эту ориентировку. Во-вторых, если деформацию проводят по окончании прямого превращения (ниже  $M_k$ ), благоприятно ориентированные мартенситные кристаллы растут за счет менее благоприятно ориентированных кристаллов. Благоприятной является такая ориентировка, при реализации которой изменение формы превращенных областей соответствует макроизменению формы образца, задаваемому приложенной нагрузкой.

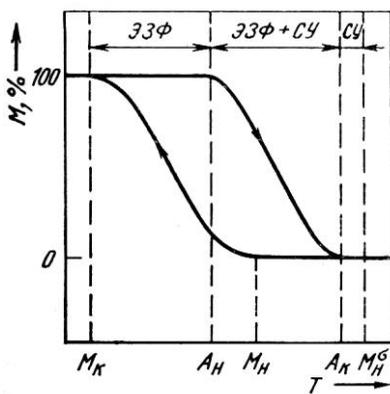


Рис. 45. Изменение количества термоупругого мартенсита при охлаждении и нагреве

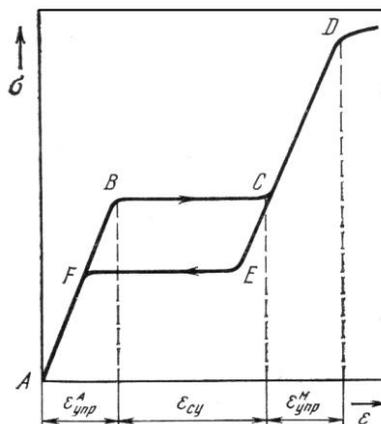


Рис. 46. Схема, иллюстрирующая проявление сверхупругости.  $\epsilon_{упр}^A$

$\epsilon_{упр}^M$  и  $\epsilon_{СУ}$  — упругая деформация аустенита и мартенсита соответственно;  $\epsilon_{СУ}$  — сверхупругая деформация

При нагреве после деформации обратное мартенситное



превращение приводит к исчезновению кристаллов мартенсита, выросших при деформации, и если межфазные границы оставались когерентными (или полукogerентными), т. е. были скользящими, то исходная форма образца восстанавливается. Это свойственно далеко не всем сплавам. Например, в сплавах Fe-Ni межфазные границы движутся необратимо и эффект запоминания формы отсутствует.

На рис. 45 изображено увеличение количества термоупругого мартенсита при охлаждении и уменьшении его количества при последующем нагреве. Если приложить к образцу нагрузку в

области температур  $A_k < T_d < M_N^\sigma$ , в нем начнет образовываться мартенсит напряжения и изменится форма образца. Связь между напряжением и деформацией для этого случая показана на рис. 46. На участке АВ происходит упругая деформация исходной (аустенитной) матрицы.

На участке ВС при постоянном напряжении деформация идет вследствие изменения формы превращенного объема при образовании мартенсита напряжения. При деформации, происходящей за точкой С, образовавшийся мартенсит упруго деформируется (участок CD) и при дальнейшем повышении напряжений от приложенной нагрузки (выше точки D) происходит пластическая деформация мартенсита и разрушение образца.

Если при нагружении образца напряжения не выходят за точку D, то при разгрузке сначала исчезает упругая деформация мартенсита (до точки E), затем происходит обратное превращение мартенсита в аустенит (участок EF), после чего исчезает упругая деформация аустенита (участок FA).

Большая часть обратимой деформации обусловлена мартенситным превращением (участок EF). Эта деформация равна примерно 7%, в то время как область обычной упругости поликристаллических металлов не выходит за предел в десятые доли процента (на рис. 46 участки обычной упругой деформации АВ и CD в сравнении с участком EF показаны не в масштабе). Деформация ВС получила название сверхупругой.

Если продеформировать образец в интервале температур  $M_k < T_d < A_n$ , то после упругой деформации исходной матрицы  $\epsilon_{упр}$  (участок АВ на рис. 47, а) в ней будут происходить фазовые и структурные превращения, обеспечивающие деформацию на участке ВС.

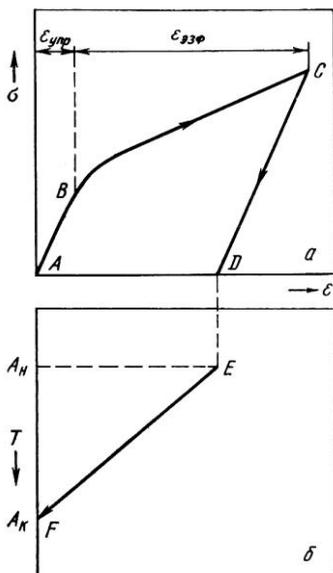


Рис. 47. Схема, иллюстрирующая эффект запоминания формы: а - диаграмма напряжение - деформация; б - зависимость восстанавливаемой деформации от температуры при нагреве

При снятии нагрузки исчезает лишь упругая составляющая деформации (участок CD). Деформация, обусловленная превращением, не начнет исчезать до тех пор, пока температура не превысит  $A_n$ , когда станет возможным протекание обратных превращений (участок EF на рис. 82, б). При нагреве выше точки  $A_k$  деформация, обусловленная превращением, полностью исчезнет и восстановится первоначальная форма образца, т. е. проявляется эффект запоминания формы.

Первые промышленные сплавы, обладающие эффектом запоминания формы, - это сплавы нитинол на базе интерметаллида NiTi, у которого высокотемпературная модификация претерпевает мартенситное превращение.

Из сплавов нитинол с точкой  $M_n$  выше комнатной температуры [пример - сплав с 50% (ат.) Ni и 50% (ат.) Ti] изготавливают саморазвертывающиеся устройства, в частности антенны. Изделию при повышенной температуре придают требуемую для эксплуатации форму, при которой оно занимает большой объем или имеет большую длину. Затем изделие свертывают (деформируют) при комнатной температуре, чтобы транспортировать его в компактном виде. После доставки к месту назначения изделие нагревают для восстановления формы и оно саморазвертывается. Та-



кие развертывающиеся устройства представляют большой интерес для космической техники.

Сплавы нитинол с точкой  $M_k$  вблизи  $-150^\circ\text{C}$  [например, сплав с 50% (ат.) Ti, 3-4% (ат.) Fe, ост. Ni] применяют для изготовления соединительных муфт и уплотнений трубопроводов. Деформацию такой детали, например для увеличения внутреннего диаметра муфты, проводят в жидком азоте. После установки муфты на стык труб она отогревается до комнатной температуры и, восстанавливая свою первоначальную (до деформации) форму, обеспечивает плотное и прочное соединение труб.

### 3.2.6. Изменение свойств сплавов при закалке на мартенсит

#### Упрочнение при закалке

Важнейшее явление, сопровождающее закалку на мартенсит, - упрочнение, повышение твердости. Именно благодаря упрочнению и была открыта в древности, а затем широко использована закалка сталей.

Природа сильного упрочнения при закалке сталей представляла загадку на протяжении многих веков. Сейчас кажутся необычайно наивными средневековые представления о сверхъестественных силах, вызывающих упрочнение при погружении раскаленного клинка в шипящую воду, а также попытки даже на рубеже XX столетия связать высокую твердость закаленной стали с переходом ее углерода в алмаз.

В познании механизма упрочнения при закалке решающую роль сыграли выяснение природы самого мартенситного превращения и изучение структуры мартенсита. В общих чертах механизм упрочнения при закалке на мартенсит теперь вполне понятен, но многие важные его детали еще требуют выяснения.

Попытки объяснить большую твердость закаленной стали какой-либо одной причиной экспериментально не подтвердились. Можно уверенно утверждать, что упрочнение при закалке стали на мартенсит является результатом действия нескольких механизмов торможения дислокаций.

Важнейшая роль во всех теориях упрочнения при закалке сталей справедливо отводится углероду. Однако необходимо иметь в виду, что мартенситное превращение в чистом железе и в безуглеродистых сплавах способно привести к повышению прочностных свойств в 3-4 раза по сравнению с отожженным состоянием. Так, по сравнению с обычной ферритной структурой твердость железа в результате мартенситного превращения воз-



растает с HV60 до HV200, а временное сопротивление - с 200 до 900МПа. У отожженного сплава железа с 8% Сг и 0,45% Ni предел текучести равен 220МПа, а у закаленного с 1000°С он составляет 800МПа.

Мартенсит в отличие от фазы того же химического состава, но образовавшейся при медленном охлаждении вследствие неупорядоченной перестройки решетки, характеризуется повышенной плотностью дефектов: двойниковых прослоек и дислокаций. Плотность дислокаций в мартенсите доходит до  $10^{10}$ - $10^{12}$  см<sup>-2</sup>, т.е. по порядку величины такая же, как и в холоднодеформированном металле. Границы двойников и сплетения дислокаций служат барьером для скользящих дислокаций, т. е. упрочняют мартенсит. Фазовый наклеп, возникающий при мартенситном превращении, в той или иной степени вносит вклад в упрочнение всех металлов и сплавов, закаливаемых на мартенсит.

Рассмотрим роль углерода в упрочнении при закалке сталей. С увеличением содержания углерода в мартенсите твердость его непрерывно возрастает. Здесь следует обратить внимание на то, что твердость закаленной стали и твердость кристаллов мартенсита - это не одно и то же, так как в закаленной стали имеется остаточный аустенит.

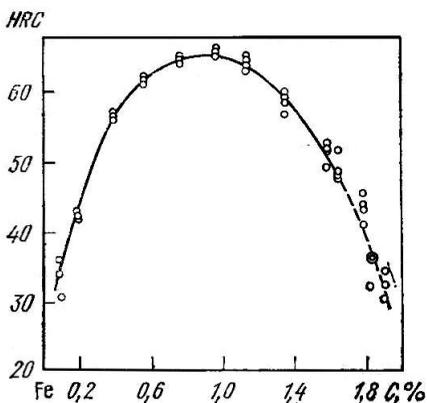


Рис. 48. Зависимость твердости от состава двойных сплавов Fe-C после закалки их с температур аустенитной области (Литвинчук, Кейзер и Бэйкер)

Твердость стали, закаленной с температур в аустенитной области, с увеличением содержания углерода в стали проходит через максимум при концентрации около 0,9% С, а затем снижается из-за увеличения объемной доли мягкого остаточного аустенита (рис. 48). Закаленная с температуры выше  $A_{cm}$  сталь с 1,9% С имеет такую же твердость, как и закаленная сталь с 0,1% С. Если же заэвтектоидные стали закаливать с температуры  $A_{c1}+$  (35-60)К, как это и делают, то состав аустенита при температуре закалки и уровень твердости во всех заэвтектоидных сталях будут практически одинаковыми.

Способность стали к повышению твердости при закалке на-



зывается закаливаемостью. Закаливаемость характеризуется максимальной твердостью, которая может быть получена при закалке данной стали на поверхности изделия.

При мартенситном превращении аустенита образуется пересыщенный раствор углерода в  $\alpha$ -железе и тем сильнее пересыщенный, чем больше углерода содержит аустенит. Интересно, что с ростом содержания углерода в мартенсите межатомные силы не только не усиливаются, а, наоборот, даже несколько ослабевают. Это обусловлено увеличением расстояний между атомами железа под действием внедренных атомов углерода. Тем не менее углерод повышает твердость мартенсита. Объясняется это прежде всего тем, что атомы углерода, внедренные в решетку  $\alpha$ -железа, затрудняют скольжение дислокаций в мартенсите (так называемый твердорастворный механизм упрочнения).

В период закалки или при вылеживании стали после закалки атомы углерода в кристаллах мартенсита образуют атмосферы на дислокациях, закрепляют их. В сталях с высокой точкой  $M_n$ , например в углеродистых, содержащих менее 0,5% С ( $M_n > 300^\circ\text{C}$ ), в период закалочного охлаждения в мартенситном интервале создаются наиболее благоприятные условия для частичного распада мартенсита с выделением дисперсных частиц карбидов, т.е. самоотпуска. Кроме того, в любых сталях углерод при обычных скоростях закалки успевает образовывать сегрегации на дефектах решетки аустенита в период охлаждения стали выше точки  $M_n$ . Сегрегации углерода в аустените наследуются мартенситом, а поскольку он и так пересыщен углеродом, то эти сегрегации становятся местами зарождения частиц карбида. С этим согласуется то, что при очень больших скоростях охлаждения твердость кристаллов мартенсита оказывается почти в полтора раза ниже, чем после обычной закалки.

Из-за действия указанных выше механизмов упрочнения углерод оказывает столь сильное упрочняющее влияние на мартенсит, что твердость закаленной стали практически не зависит от содержания легирующих элементов, растворенных в мартенсите по способу замещения, а определяется только концентрацией углерода.

Суммируя, можно сделать заключение, что сильное упрочнение сталей при закалке на мартенсит обусловлено образованием пересыщенного углеродом  $\alpha$ -раствора, появлением большого числа двойниковых прослоек и повышением плотности дислокаций при мартенситном превращении, образованием на дислокациях атмосфер из атомов угле-



раствора дисперсных частиц карбида. Вклад каждого из этих факторов в общее упрочнение при закалке окончательно не установлен.

Начинающие изучать термическую обработку часто рассматривают сильное упрочнение при закалке сталей как явление, исключительное по своему эффекту, по приросту твердости. Обратимся к фактам. Твердость эвтектоидной стали в отожженном состоянии составляет HB180, а в закаленном HB650. Следовательно, закалка повышает ее твердость в 3,5 раза.

#### Изменение пластичности при закалке

Закалка углеродистых сталей приводит к резкому снижению всех показателей пластичности. Относительное удлинение и сужение закаленных высокоуглеродистых сталей равны нулю. В то время, когда считалось, что мартенситное превращение протекает только в сталях, обычно подчеркивалось, что мартенсит тверд, но хрупок. Когда же обнаружили мартенситное превращение в безуглеродистых железных сплавах и сплавах цветных металлов, то оказалось, что хрупкость не является общим свойством, присущим любому мартенситу. Теперь установлено, что низкое сопротивление хрупкому разрушению мартенсита в сплавах железа связано с присутствием в о. ц. к. решетке элементов внедрения - углерода и азота.

Основная причина резкого охрупчивания при закалке углеродистых сталей - малая подвижность дислокаций в мартенсите, содержащем углерод. Это вызвано, во-первых, повышенным сопротивлением решетки раствора внедрения скольжению дислокаций и, во-вторых, закреплением дислокаций атмосферами из атомов углерода. Из-за низкой подвижности дислокаций не происходит релаксации напряжений у вершины хрупкой трещины вследствие микропластической деформации, чем и объясняется низкое сопротивление мартенсита распространению трещины.

Зарождению хрупких трещин способствует локальная концентрация микронапряжений около скоплений дислокаций в мартенсите. Следовательно, мартенсит углеродистых сталей обладает пониженным сопротивлением зарождению и особенно низким сопротивлением развитию хрупких трещин. В высокоуглеродистых сталях микротрещины можно увидеть сразу же после закалки, еще до приложения внешней нагрузки.

Картина резко меняется, если углерод вывести из состава сплава. Так называемые мартенситно-стареющие стали, являющиеся безуглеродистыми сплавами железа с никелем, кобальтом, молибденом и титаном, после закалки на мартенсит отлича-



ются высокими показателями пластичности ( $\delta = 14-20\%$ ,  $\psi = 70-80\%$ ). Эти сплавы в закаленном состоянии можно обрабатывать при комнатной температуре давлением с высокими обжатиями, в то время как закаленную высокоуглеродистую сталь из-за хрупкости вообще невозможно обработать давлением при комнатной температуре.

Высокие показатели пластичности безуглеродистых железных сплавов после закалки на мартенсит объясняются следующим. В мартенсите закаленных мартенситно-стареющих сталей, содержащих не более  $0,03\%$  С, имеются незакрепленные дислокации. Никель и кобальт, содержащиеся в большом количестве в этих сталях (например, сталь с  $18\%$  Ni и  $8\%$  Co), увеличивают подвижность дислокаций в мартенсите, так как они понижают сопротивление решетки мартенсита скольжению дислокаций и уменьшают степень закрепления дислокаций атомами примесей углерода и азота. Высокая подвижность дислокаций в железоникелевом мартенсите обеспечивает разрядку напряжений у вершины трещины, повышая сопротивление хрупкому разрушению.

Если отвлечься от проблемы хрупкости твердых растворов с о. ц. к. решеткой, содержащих элементы внедрения, то следует заметить, что закаленные на мартенсит металлы и сплавы в общем могут иметь довольно высокие показатели пластичности, хотя после мартенситного превращения из-за повышенной плотности дефектов решетки показатели пластичности должны быть ниже, чем после полиморфного превращения с неупорядоченной перестройкой решетки.

### 3.2.7. Бейнитное превращение

#### Строение бейнита

В углеродистых сталях ниже изгиба С-кривой, в интервале примерно  $500-250^\circ\text{C}$ , происходит бейнитное превращение. Оно называется также промежуточным превращением - промежуточным между перлитным и мартенситным. Кинетика этого превращения и получающиеся структуры имеют черты кинетики и структуры, наблюдаемых при диффузионном перлитном и бездиффузионном мартенситном превращениях.

В результате бейнитного превращения образуется смесь  $\alpha$ -фазы (феррита) и карбида, которая называется бейнитом. Карбид в бейните не имеет пластинчатого строения, свойственного перлиту. Карбидные частицы в бейните очень дисперсны, их можно обнаружить только под электронным микроскопом.



Различают верхний и нижний бейнит, образующийся соответственно в верхней и нижней части промежуточного интервала температур (условная граница между ними  $350^{\circ}\text{C}$ ). Верхний бейнит имеет перистое строение, а нижний - игольчатое, мартенситоподобное. Нижний бейнит по виду микроструктуры бывает трудно отличить от отпускаемого мартенсита.

Электронно-микроскопический анализ показал, что субструктура  $\alpha$ -фазы верхнего бейнита аналогична субструктуре речного мартенсита низкоуглеродистых сталей, а строение  $\alpha$ -фазы нижнего бейнита ближе к строению мартенсита сталей с более высоким содержанием углерода. В верхнем бейните  $\alpha$ -фаза состоит из реек шириной 5- 10 мкм и толщиной менее 1 мкм, а карбидные частицы расположены между рейками или/и по границам, изнутри реек. Следовательно, в верхнем бейните карбид выделяется преимущественно из аустенита. В нижнем бейните частицы карбида находятся внутри пластин  $\alpha$ -фазы, т.е. карбид образуется при ее распаде. Внутри  $\alpha$ -фазы и в верхнем, и в нижнем бейните повышена плотность дислокаций.

Продукты изотермического превращения переохлажденно-го аустенита в промежуточном интервале температур по своим физическим свойствам, составу и структуре фаз близки к продуктам отпуска мартенсита закаленной стали, если температуры бейнитного превращения и отпуска одинаковы. Ферритная фаза в бейните является пересыщенным раствором углерода в  $\alpha$ -железе.

Карбидная фаза в верхнем бейните - цементит, а в нижнем бейните -  $\varepsilon$ -карбид, который заменяется цементитом с увеличением времени выдержки (как и при отпуске стали).

Специальные карбиды в легированных сталях, образующиеся в перлитном интервале, при бейнитном превращении не появляются. Содержание легирующих элементов в  $\varepsilon$ -карбиде и цементите бейнита такое же, как и в исходном аустените. Здесь полная аналогия с отпуском легированных сталей. Следовательно, легирующие элементы при бейнитном превращении не перераспределяются. В сталях, легированных кремнием, карбид может вообще не образовываться и бейнит состоит из  $\alpha$ -фазы и остаточного аустенита.

#### Механизм бейнитного превращения

Бейнитное превращение включает следующие основные процессы:  $\gamma \rightarrow \alpha$ -перестройку решетки, перераспределение углерода, выделение карбида. Механизм бейнитного превращения все еще остается дискуссионным.

Спорными являются следующие важные вопросы: 1) в ка-



кой последовательности совершаются процессы  $\gamma \rightarrow \alpha$ -перестройки, перераспределения углерода и выделения карбидов; 2) каков механизм образования феррита; 3) из какой фазы (аустенита или феррита) выделяется карбид.

Большинство исследователей считают, что во всем температурном интервале бейнитного превращения феррит образуется из аустенита по мартенситному механизму. В пользу этого представления говорят следующие факты: образование рельефа на плоской полированной поверхности образца (при перлитном превращении рельеф не возникает), присутствие в легированных сталях остаточного аустенита после окончания бейнитного превращения (перлитное превращение всегда доходит до исчезновения аустенита), сходство микроструктур нижнего бейнита и отпущенного мартенсита, близость кристаллографии феррита в бейните и мартенсита, сходство субструктур верхнего бейнита и малоуглеродистого мартенсита.

Механизм бейнитного превращения, своеобразие его кинетики, близость и к перлитному, и к мартенситному превращениям можно объяснить следующим. Бейнитное превращение происходит при температурах ниже  $500-450^\circ\text{C}$ , т. е. ниже порога рекристаллизации железа. Это означает, что в бейнитном интервале практически полностью подавлено диффузионное перемещение атомов основного компонента - железа. Поэтому становится невозможным образование феррита путем неупорядоченной  $\gamma \rightarrow \alpha$ -перестройки, т. е. подавляется перлитный распад. Но выше  $200-250^\circ\text{C}$  еще достаточно активно идет диффузия углерода, которая делает возможным выделение карбида из аустенита и феррита.

Имеются доказательства того, что в инкубационный период в исходном аустените углерод перераспределяется перед бейнитным превращением. Участки аустенита с низкой концентрацией углерода претерпевают мартенситное  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение.

Кристаллы  $\alpha$ -фазы образуются в промежуточном интервале температур путем когерентного роста при упругой связи с исходной  $\gamma$ -фазой, т. е. точно так, как растут пластины мартенсита при превращении ниже мартенситной точки  $M_s$ . Но в отличие от чисто мартенситного превращения, для которого характерно «мгновенное» образование пластин мартенсита, при бейнитном превращении пластинки  $\alpha$ -фазы растут сравнительно медленно. Это объясняется тем, что в промежуточном интервале температур  $\alpha$ -фаза может образоваться только из  $\gamma$ -фазы, обедненной углеродом, и, следовательно, скорость роста кристаллов  $\alpha$ -фазы контролирует-



ся скоростью диффузионного отвода атомов углерода. При отводе этих атомов точка  $M_n$  в аустените непосредственно у границы с  $\alpha$ -фазой повышается и мартенситная перестройка  $\gamma \rightarrow \alpha$  идет при температуре, которая выше точки  $M_n$ , характерной для данной стали.

В момент мартенситного превращения концентрация углерода не меняется, а изменяется только решетка и образуется пересыщенный  $\alpha$ -раствор. Поэтому сейчас же после  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения начинается выделение карбида (цементита или  $\varepsilon$ -карбида) из  $\alpha$ -раствора, т. е. фактически происходит отпуск.

В участках аустенита, которые перед  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращением обогатились углеродом, может выделиться карбид.

Разницу между строением верхнего и нижнего бейнита связывают с разной подвижностью углерода в верхней и нижней части температурного интервала бейнитного превращения.

При высоких температурах бейнитного превращения  $\alpha$ -фаза содержит мало углерода, успевающего отводиться в аустенит от продвигающейся границы  $\alpha/\gamma$ , и карбид выделяется прямо из аустенита между пластинами  $\alpha$ -фазы - формируется верхний бейнит. При низких температурах превращения из-за меньшей подвижности углерода  $\alpha$ -фаза пересыщена им и частицы карбида выделяются внутри  $\alpha$ -пластин. - формируется нижний бейнит.

#### Механические свойства стали с бейнитной структурой

Бейнит прочнее перлита, причем его прочностные свойства растут с понижением температуры изотермического превращения.

Повышенная прочность бейнита обусловлена малым размером ферритных кристаллов, дисперсными выделениями карбида, повышенной плотностью дислокаций, закрепленных атомами углерода, и искажением решетки феррита из-за пересыщенности его углеродом и легирующими элементами.

Предел текучести бейнита связан с размером ферритных кристаллов соотношением Холла-Петча, так как границы  $\alpha$ -кристаллов служат эффективными барьерами для дислокаций. С понижением температуры изотермического превращения в бейнитном интервале из-за более медленного отвода в аустенит атомов углерода от границы  $\alpha/\gamma$  кристаллы феррита получают мельче, и это является одной из главных причин повышения прочностных свойств бейнита. Частицы карбидов, находящиеся внутри  $\alpha$ -фазы, тормозят движение дислокаций тем эффективнее, чем больше их в единице объема и чем они равномернее распределены. В верхнем бейните карбидные частицы расположены



главным образом по границам ферритных кристаллов и поэтому не вносят существенного вклада в упрочнение. С понижением температуры превращения дисперсность карбидов возрастает и они располагаются в основном внутри феррита, повышая прочность бейнита.

Феррит в бейните имеет большую плотность дислокаций, чем избыточный феррит в доэвтектоидной стали. Дислокации в бейнитном феррите закреплены Коттрелловскими атмосферами из атомов углерода и вносят значительный вклад в упрочнение. Твердорастворный механизм упрочнения элементами, растворенными по способу замещения, по-видимому, несколько повышает упрочнение бейнита.

Пластичность при переходе из перлитной области в бейнитную падает, а затем с понижением температуры вновь возрастает. Снижение пластичности связано с тем, что строение верхнего бейнита сравнительно грубое. Частицы карбида, расположенные по границам ферритных кристаллов, понижают пластичность бейнита. В нижнем же бейните частицы карбидов находятся внутри  $\alpha$ -фазы, и поэтому пластичность у него более высокая.

Стали со структурой нижнего бейнита, как правило, обладают большей вязкостью, чем после закалки на мартенсит и отпуска на равную твердость и прочность. Вязкость особенно высока у сталей, легированных кремнием, в которых бейнит состоит из  $\alpha$ -фазы и обогащенного углеродом аустенита, а карбидной фазы нет.

### 3.2.8. Прокаливаемость сталей

#### Прокаливаемость и критическая скорость охлаждения

При закалке на мартенсит сталь должна охлаждаться с закалочной температуры так, чтобы аустенит, не успев претерпеть распад на феррито-карбидную смесь, переохладился ниже точки  $M_n$ . Для этого скорость охлаждения изделия должна быть выше критической. Критическая скорость охлаждения - это минимальная скорость, при которой аустенит еще не распадается на феррито-карбидную смесь.

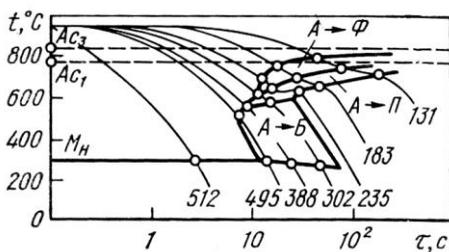


Рис.49. Определение критической скорости закали по С-диаграмме:  $v_{ц}$  и  $v_{п}$  - скорости охлаждения центра и поверхности изделия; 1 - начало распада аустенита; 2 - окончание распада аустенита

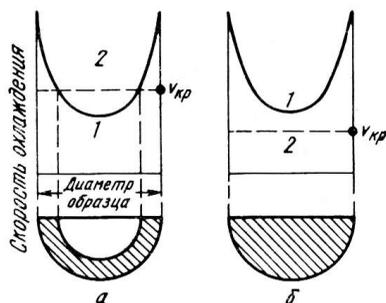


Рис.50. Термокинетическая диаграмма для стали 35ГС, содержащей 0,34% С, 1% Мп, 0,76% Si (К. Ф. Стародубов Ю. З. Борковский, В. В. Парусов)

В первом приближении критическая скорость охлаждения при закалке определяется наклоном касательной к С-кривой начала распада аустенита ( $v_{кр}$  на рис. 49). При таком определении получается величина, примерно в 1,5 раза превышающая истинную критическую скорость. Истинную скорость  $v_{кр}$  можно получить при использовании термокинетических диаграмм. На рис. 50 представлена такая диаграмма для стали 35ГС. Пересечения кривых охлаждения с линиями термокинетической диаграммы показывают температуры начала и конца соответствующего превращения, а цифры у кривых - значения твердости по Бринеллю по окончании охлаждения. Минимальная скорость охлаждения при закалке на мартенсит стали 35ГС должна быть такой, чтобы не началось бейнитное превращение (А→Б).

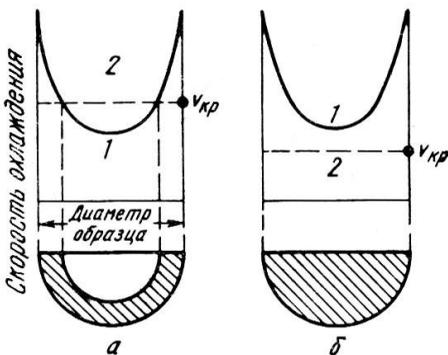


Рис. 51. Прокаливаемость цилиндра: а - несквозная прокаливаемость, б - сквозная прокаливаемость; 1 - кривая распределения скоростей охлаждения по диаметру цилиндра; 2 - критическая скорость охлаждения (заштрихован слой, закаленный на мартенсит)

Скорость охлаждения на поверхности изделия может быть больше критической, а в центре меньше. В этом случае аустенит в поверхностных слоях превратится в мартенсит, а в центре изделия испытывает перлитное превращение, т. е. деталь не прокалится насквозь. Прокаливаемость - одна из важнейших характеристик стали. Под прокаливаемостью понимают глубину проникновения закаленной зоны. Прокаливаемость зависит прежде всего от критической скорости охлаждения.

На рис. 51 изображена кривая распределения скоростей охлаждения по диаметру цилиндрического образца в сопоставлении с величиной критической скорости. Кольцевой поверхностный объем изделия охлаждается со скоростью больше критической, и поэтому он закален на мартенсит. Сердцевина цилиндра охлаждается со скоростью меньше, чем критическая, и поэтому она не закалена на мартенсит. В массивной детали большого сечения после закалки можно наблюдать всю гамму структур: плавный переход от мартенсита около поверхности через троостомартенсит, троостит и сорбит до перлита в центре.

Если центр изделия охлаждается со скоростью больше критической, то деталь закаливается на мартенсит насквозь (рис. 51, б). Как видно на рис. 51, для увеличения прокаливаемости детали данного сечения необходимо или повышать скорость охлаждения (кривая 1 сдвигается вверх), или понижать критическую скорость закалки: и в том, и в другом случае заштрихованное сечение закаленной зоны будет возрастать.

Критическая скорость охлаждения зависит от всех факторов, влияющих на скорость распада аустенита. Факторы, увеличивающие стойкость переохлажденного аустенита против распада, т. е. сдвигающие С-кривые вправо, увеличивают прокаливаемость (при сдвиге С-кривой вправо касательная к ней располага-



ется под меньшим углом).

Так как для зарождения эвтектоида необходимы местные обогащения и обеднения  $\gamma$ -раствора углеродом, то чем однороднее аустенит, тем более устойчив он против эвтектоидного распада и тем больше прокаливаемость.

С укрупнением действительного аустенитного зерна уменьшается суммарная межзеренная поверхность, на которой предпочтительно начинается распад, и прокаливаемость увеличивается.

Увеличение температуры нагрева и времени выдержки перед закалкой приводит к выравниванию концентрации  $\gamma$ -раствора и к росту аустенитного зерна, т. е. повышает устойчивость переохлажденного аустенита. Поэтому с ростом температуры нагрева и выдержки перед закалкой прокаливаемость стали увеличивается, причем первый фактор более эффективен.

Очень сильно на прокаливаемость влияет химический состав аустенита. С повышением концентрации углерода в аустените он делается устойчивее и критическая скорость закалки уменьшается.

Увеличение прокаливаемости при легировании используют в двух направлениях. Во-первых, применение легированной стали обеспечивает сквозную прокаливаемость в таких больших сечениях, которые невозможно прокалить насквозь, если использовать углеродистую сталь. Например, при закалке в воде стали 45 критический диаметр равен 20 мм, в то время как изделия из стали 40ХН2МА диаметром 120 мм прокаливаются насквозь при охлаждении в масле. Во-вторых, для изделий небольшого сечения замена углеродистой стали легированной позволяет перейти к менее резкому закалочному охлаждению. Применяя углеродистую сталь, можно прокалить насквозь изделие небольшого сечения при закалке в воде. Но при этом могут возникнуть недопустимо большие остаточные напряжения, а также коробление и трещины, особенно в изделиях сложной формы. С использованием легированной стали закалку в воде можно заменить более мягкой закалкой в эмульсии, масле или даже на воздухе.

#### Характеристики прокаливаемости

Простейшей характеристикой является глубина прокаливаемости изделия в определенном охладителе. Глубину прокаливаемости можно определить методом пробной закалки по излому, макрошлифу и распределению твердости в сечении изделия.

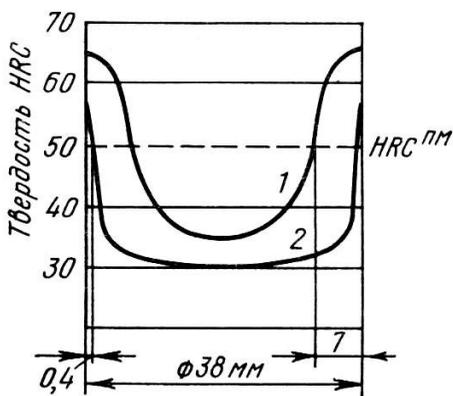


Рис. 52. Распределение твердости по диаметру образца из стали 60, закаленного с  $815^{\circ}\text{C}$ : 1 - закалка в воде; 2 - закалка в масле;  $\text{HRC}_{\text{пм}}$  - твердость стали с полумартенситной структурой

Закаленная на мартенсит сталь хрупка; в закаленной зоне изделие имеет ровный мелкозернистый, матово-серый, часто фарфоровидный излом. Непрокаленная сердцевина - более вязкая; у нее неровный, шероховатый, слегка волокнистый излом. Граница между этими двумя зонами очень хорошо видна в изломе. На макрошлифе закаленная и непрокаленная зоны травятся по-разному и поэтому различаются довольно четко.

Распределение твердости по сечению закаленного цилиндра показано на рис. 52. Характерно интенсивное изменение твердости на определенном расстоянии от поверхности изделия, причем это расстояние соответствует границе между закаленной и непрокаленной зонами, выявляемой по излому и макрошлифу.

Глубиной прокаливаемости условно считают расстояние от охлаждаемой поверхности до слоя с полумартенситной структурой (50% троостита и 50% мартенсита). В районе этого слоя на твердость очень сильно влияет расстояние от поверхности изделия. Поэтому глубину прокаливаемости как расстояние от охлаждаемой поверхности до слоя с полумартенситной структурой можно весьма точно определить, измеряя твердость изделия и пользуясь справочными данными о твердости сталей разного состава с полумартенситной структурой ( $\text{HRC}_{\text{пм}}$  на рис. 52). Пруток диаметром 38 мм из стали 60 при закалке в воде имеет глубину прокаливаемости 7 мм, а при закалке в масле 0,4 мм.

Для определения прокаливаемости углеродистых и легированных сталей, за исключением закаливающихся на воздухе, широко применяют стандартный метод торцевой закалки (метод Джомини). Стандартный образец после нагрева в печи быстро переносят в специальную установку, в которой его охлаждают струей воды под определенным напором только с торца. После полного охлаждения образца по его двум диаметрально про-



тивоположным образующим сошлифовывают площадки на глубину 0,5 мм. По длине этих площадок через 1,5-3 мм измеряют твердость по шкале HRC и строят кривую прокаливаемости в координатах твердость – расстояние от торца. Чем меньше прокаливаемость стали, тем быстрее падает твердость при удалении от торца. Для разных плавок одной марки стали получается набор кривых прокаливаемости, так как от плавки к плавке прокаливаемость меняется. Поэтому сталь определенной марки характеризуется марочной полосой прокаливаемости. Индексами (цифровыми показателями) прокаливаемости марки могут служить максимальная и минимальная твердость на определенном расстоянии от охлаждаемого торца, или максимальное и минимальное расстояние от торца до точек с заданной твердостью (например, «полумартенситной»).

### 3.2.9. Объемная закалка сталей

При объемной закалке изделие нагревают до заданной температуры, одинаковой по всему его объему.

#### Нагрев под закалку

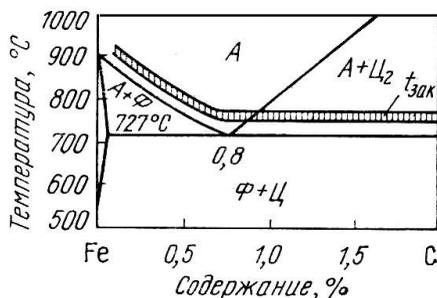


Рис. 53. Интервал температур нагрева под закалку углеродистых сталей

Температуры нагрева под закалку углеродистых сталей можно выбрать по диаграмме состояния (рис. 53). Доэвтектоидные стали закачивают с температур, превышающих точку  $A_3$  на 30-50К. Наследственно мелкозернистая сталь допускает более высокий нагрев. При перегреве наследственно крупнозернистой стали закалка дает структуру крупноигльчатого мартенсита.

При закалке с температур ниже точки  $A_3$  (неполная закалка) наряду с мартенситом остается избыточный феррит, который снижает твердость закаленной стали и ухудшает механические свойства после отпуска.

Заэвтектоидные стали закачивают с температур, превышающих точку  $A_1$  на 35-60К. При закалке с температур в интерва-



ле  $A_1$ - $A_{cm}$  в заэвтектоидных сталях наряду с мартенситом имеется вторичный цементит, который повышает износостойкость инструмента. Нагрев до температур выше  $A_{cm}$  вреден, так как твердость закаленной стали получается ниже из-за растворения твердых цементитных частиц и повышения количества остаточного аустенита (см. рис. 48), укрупняется аустенитное зерно, усиливается обезуглероживание поверхности и растут закалочные напряжения.

Температура нагрева под закалку большинства конструкционных и инструментальных легированных сталей находится в пределах 800-880°C (для каждой марки стали экспериментально подбирают свой более узкий интервал закалочных температур). Стали с большим содержанием карбидообразующих элементов (W, Mo, V, Cr) закалывают с более высоких температур, иногда близких к солидусу, чтобы перевести в аустенит большое количество труднорастворимых карбидов. Например, быстрорежущую сталь P6M5 закалывают с температур 1200-1230°C, а штамповую X12F1 - с температур 1030-1050°C.

Продолжительность выдержки при температуре нагрева должна быть такой, чтобы прошла гомогенизация аустенита. Скорость нагрева желательно иметь максимальной для повышения производительности. При закалке с высоких температур некоторых высоколегированных, например быстрорежущих, сталей для уменьшения термических напряжений используют ступенчатый нагрев.

#### Охлаждение при закалке

Режим охлаждения при закалке должен прежде всего обеспечить необходимую глубину прокаливаемости. В то же время режим охлаждения должен быть таким, чтобы не возникали сильные закалочные напряжения, приводящие к короблению изделия и образованию закалочных трещин.

Закалочные напряжения складываются из термических и структурных напряжений. При закалке всегда возникает перепад температур по сечению изделия. Разная величина термического сжатия наружных и внутренних слоев в период охлаждения обуславливает возникновение термических напряжений.

Мартенситное превращение связано с увеличением объема на несколько процентов. Поверхностные слои раньше достигают мартенситной точки, чем сердцевина изделия. Мартенситное превращение и связанное с ним увеличение объема происходят в разных точках сечения изделия не одновременно, что приводит к возникновению структурных напряжений.



Суммарные закалочные напряжения растут с увеличением температуры нагрева под закалку и с повышением скорости охлаждения, так как в обоих этих случаях возрастает перепад температур по сечению изделия. Увеличение перепада температур приводит к росту термических и структурных напряжений.

Для сталей наиболее вероятно возникновение закалочных трещин в интервале температур ниже мартенситной точки, когда появляются структурные напряжения и образуется хрупкая фаза - мартенсит. Выше мартенситной точки возникают только термические напряжения, причем сталь находится в аустенитном состоянии, а аустенит пластичен.

Как показывает C-диаграмма, быстрое охлаждение необходимо в районе наименьшей устойчивости переохлажденного аустенита. Для большинства сталей этот район находится в интервале 650-400°C. Выше и ниже этого интервала температур аустенит гораздо более устойчив против распада, чем около изгиба C-кривой, изделие можно охлаждать относительно медленно. Медленное охлаждение особенно важно проводить начиная с температур 300-200°C, ниже которых в большинстве сталей образуется мартенсит. При замедленном охлаждении выше изгиба C-кривой уменьшаются только термические напряжения, а в мартенситном интервале снижаются и термические, и структурные напряжения.

В качестве закалочных сред наиболее широко используют холодную воду, 10%-ный водный раствор NaOH или NaCl и масло.

Холодная вода - самый дешевый и весьма энергичный охладитель. Он быстро охлаждает и в перлитном, и в мартенситном интервалах температур. Добавки соли или щелочи увеличивают охлаждающую способность воды в перлитном интервале. Главный недостаток воды - большая скорость охлаждения в мартенситном интервале.

Минеральное масло медленно охлаждает в мартенситном интервале (это его главное преимущество), но оно медленно охлаждает и в перлитном интервале (это его основной недостаток). Поэтому масло применяют для закалки сталей с хорошей прокаливаемостью.

Нагретая вода не может заменить масло, так как нагрев резко уменьшает скорость охлаждения в перлитном интервале, но почти не изменяет ее в мартенситном интервале.

Относительно новый класс закалочных сред - водные растворы полимеров, которые в зависимости от концентрации полимера по охлаждающей способности могут занимать проме-



жуточное положение между водой и маслом. В отличие от закалочных масел водные растворы полимеров при закалке в них стали не горят и не выделяют дыма. Кроме того, они дешевле масел. Пример - закалочная среда ПК-2, являющаяся водным раствором (0,5-2,5%) неполной железной соли полиакриловой кислоты.

#### Способы закалки

Так как нет такой закалывающей среды, которая давала бы быстрое охлаждение в интервале температур 650-400°C и медленное охлаждение выше и главным образом ниже этого интервала, то применяют различные способы закалки, обеспечивающие необходимый режим охлаждения.

Для уменьшения скорости охлаждения в мартенситном интервале применяют закалку в двух средах (рис. 54). Вначале деталь погружают в воду и после короткой выдержки в воде переносят в масло. Поэтому такой способ закалки называют закалкой через воду в масло.

Быстрое охлаждение в воде предотвращает перлитное превращение, а последующее замедленное охлаждение в масле уменьшает закалочные напряжения в мартенситном интервале. Наиболее ответственный момент - выдержка в воде, продолжительность которой устанавливают для каждого конкретного изделия. И передержка, и недодержка в воде могут привести к браку.

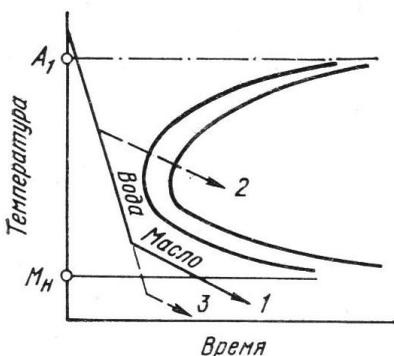


Рис. 54. Закалка через воду в масло (закалка в двух средах): 1 - нормальный режим; 2 - недодержка в воде; 3 - передержка в воде

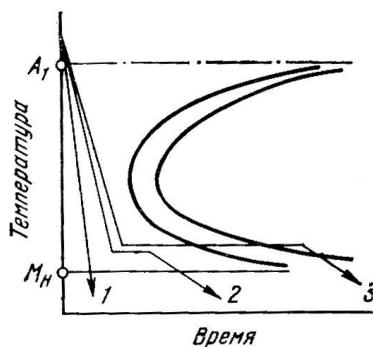


Рис. 55. Закалка в воде и горячих средах; 1 - в воде; 2 - ступенчатая; 3 - изотермическая

При недодержке в воде происходит частичный или полный



распад аустенита и получается заниженная твердость, а при передержке возникают более сильные закалочные напряжения, которые могут привести к короблению и образованию трещин. Несмотря на указанные недостатки, закалку через воду в масло широко применяют в производстве режущего инструмента из углеродистой стали (углеродистая сталь обладает небольшой прокаливаемостью, и режущий инструмент из нее нельзя закалывать в масле).

Другой способ уменьшения скорости охлаждения в мартенситном интервале - ступенчатая закалка (рис. 55). Нагретое до температуры закалки изделие быстро погружают в ванну с горячей средой, а затем после некоторой выдержки выдают на воздух или погружают в холодное масло. Впервые закалка в горячей среде была описана Д. К. Черновым. В 1885 г. в известном докладе «О приготовлении стальных бронепробивающих снарядов» Д. К. Чернов сообщил, что снарядная сталь при закалке в расплаве свинца с оловом приобретает такую же твердость, как и при закалке в холодной воде.

При выборе режима ступенчатой закалки помогает С-диаграмма. Температуру горячей среды (температуру «ступеньки») выбирают вблизи мартенситной точки (на 20- 30К выше нее) в области высокой устойчивости переохлажденного аустенита. Время выдержки в горячей среде (длина «ступеньки») должно быть меньше инкубационного периода при соответствующей температуре. Ступенчатая закалка более проста в исполнении, чем закалка через воду в масло, и дает более стабильные результаты. Другое важное преимущество ступенчатой закалки - выравнивание температуры по сечению изделия при выдержке в горячей среде. Мартенситное превращение после этой выдержки происходит при медленном охлаждении и одновременно по всему объему, в результате чего уменьшаются закалочные напряжения. Наконец, весьма существенное преимущество - то, что сталь при температуре «ступеньки» находится в аустенитном состоянии. После извлечения из горячей среды изделие некоторое время пластично и его можно править для устранения коробления. Это особенно ценно для тонких и длинных изделий, при закалке которых даже в горячей среде неизбежно коробление. Часто используют правку вручную, но наилучшие результаты дает правка под прессом.

Правка может продолжаться при охлаждении ниже точки  $M_n$ , так как непосредственно в момент мартенситного превращения (но не после его окончания) пластичность повышена.

При ступенчатой закалке используют три группы горя-



чих сред: минеральные масла, расплавы селитр и расплавы щелочей.

Если длина «ступеньки», находящейся в температурном интервале бейнитного превращения, больше времени изотермического распада аустенита, то операцию термообработки называют изотермической или бейнитной закалкой (кривая 3 на рис. 55).

Резкое уменьшение закалочных напряжений и коробления - важное преимущество изотермической закалки. Кроме того, у изотермической закалки есть и другое преимущество. При бейнитном превращении в некоторых легированных сталях сохраняется большое количество остаточного аустенита, который не превращается в мартенсит при охлаждении после изотермической выдержки. Изотермическая закалка таких сталей обеспечивает высокую ударную вязкость, резко уменьшает чувствительность к надрезу по сравнению с закаленной на мартенсит и отпущенной сталью. Следовательно, изотермическая закалка позволяет повысить конструктивную прочность стали.

#### Закалка с обработкой холодом

Во многих сталях мартенситный интервал ( $M_n - M_k$ ) простирается до отрицательных температур. В этом случае в закаленной стали содержится остаточный аустенит, который можно дополнительно превратить в мартенсит, охлаждая изделие до температур ниже комнатной. По существу такая обработка холодом (предложена в 1937 г. А. П. Гуляевым) продолжает закалочное охлаждение, прерванное при комнатной температуре, которая не является критической для металла.

Обработку холодом можно проводить всегда, когда точка  $M_k$  лежит ниже нуля. Эффект обработки холодом зависит от количества остаточного аустенита при комнатной температуре. С увеличением содержания углерода в стали мартенситный интервал снижается в область более низких температур и увеличивается количество остаточного аустенита, который превращается в мартенсит при охлаждении закаленной стали до температуры нижней мартенситной точки  $M_k$ . Охлаждение стали ниже точки  $M_k$  не имеет смысла, так как оно не приводит к дополнительному мартенситному превращению.

Основное назначение обработки холодом - стабилизация размеров изделий. Структура закаленной стали с большим количеством остаточного аустенита не стабильна. Уже при комнатной температуре, а тем более при небольшом климатическом понижении температуры остаточный аустенит постепенно превращается в мартенсит. Это превращение сопровождается увеличением



объема, и размеры изделия меняются. У таких изделий, как шарико- и роликоподшипники, калибры и другой измерительный инструмент, размеры должны выдерживаться с точностью до микрометра. Эти изделия для стабилизации размеров обрабатывают холодом. Во многих случаях даже не требуется глубокого охлаждения ниже нуля, а достаточно охладить закаленную деталь в воде с температурой от +5 до +10°C.

Другое назначение обработки холодом - повышение твердости и износостойкости режущего инструмента, штампов и измерительного инструмента.

Обработка холодом повышает твердость и износостойкость и устраняет шлифовочные трещины в деталях из легированных конструкционных сталей, подвергнутых цементации. В высокоуглеродистом цементованном слое после закалки содержится значительное количество аустенита, который уменьшает твердость стали и вследствие распада которого во время шлифования появляются трещины.

Обработкой холодом можно повысить магнитные свойства постоянных магнитов в результате дополнительного перехода парамагнитного аустенита в ферромагнитный мартенсит.

При обработке холодом следует учитывать явление стабилизации аустенита. Разрыв во времени между операцией закалки и обработкой холодом приводит в некоторых сталях к сильной стабилизации аустенита при комнатной температуре, а стабилизация уменьшает эффект обработки холодом. Поэтому предельно допустимый разрыв регламентируют. Так, для измерительных плиток из стали X он не должен превышать 30 мин.

Обычно для обработки холодом требуются температуры не ниже -80°C.

#### Закалка с температур межкритического интервала

Длительное время считалось, что недогрев до температуры  $A_{c3}$  при закалке должен приводить к браку. Действительно, при такой неполной закалке среднеуглеродистых сталей из-за присутствия в их структуре мягкого феррита прочность и твердость получаются ниже, чем после полной закалки из аустенитной области.

С конца 70-х годов закалку с температур межкритического интервала  $A_{c1}$ - $A_{c3}$  начали подробно изучать в связи с разработкой и все более широким применением, особенно в автомобилестроении, так называемых двухфазных феррито-мартенситных сталей (сокращенно ДФМС). Эти низкоуглеродистые и низколегированные стали (типичные марки 06ХГСЮ, 06Г2СЮ) закалывают



с температур  $\alpha+\gamma$ -области для получения мелкозернистой ферритной матрицы с равномерно распределенными в ней островками мартенсита, объемная доля которого составляет 15-25%. За рубежом такие материалы называют сталями с «дуальной структурой».

ДФМС отличаются высокой технологической пластичностью при холодной штамповке листовых деталей и холодной высадке крепежных деталей. Хорошая штампуемость ДФМС обусловлена тем, что благодаря специфике состава и структуры у них низкий предел текучести, отсутствует площадка текучести на кривой растяжения, низкое отношение  $\sigma_{0,2}/\sigma_B$  и соответственно большое равномерное удлинение. Большой коэффициент деформационного упрочнения обеспечивает достаточно высокую прочность после изготовления детали холодной штамповкой или высадкой.

Конкретный режим термообработки (температуру в межкритическом интервале и скорость замедленного охлаждения) выбирают для каждой стали с учетом требуемого комплекса технологических и эксплуатационных свойств. Например, при количестве мартенсита 10-18%  $\sigma_B \geq 450$ МПа, а при количестве мартенсита 20-28%  $\sigma_B \geq 550$ МПа, но равномерное удлинение снижается с ростом объемной доли мартенсита.



## ТЕМА 4. СТАРЕНИЕ И ОТПУСК

Закаленный сплав находится в метастабильном состоянии и обладает повышенной энергией Гиббса. При закалке без полиморфного превращения и в подавляющем большинстве случаев при закалке с полиморфным превращением образуется пересыщенный твердый раствор и закаленный сплав стремится понизить свою энергию Гиббса, в результате чего твердый раствор распадается. Уже при комнатной температуре могут образовываться выделения из пересыщенного раствора, однако в большинстве сплавов диффузионная подвижность атомов при комнатной температуре недостаточна, чтобы распад раствора прошел в необходимой степени за приемлемое время. Поэтому для изменения структуры и свойств закаленного сплава его нагревают - подвергают старению или отпуску.

Исторически так сложилось, что для одних сплавов, например алюминиевых, использовали преимущественно термин «старение», для других, например углеродистых сталей, - «отпуск», а для третьих, например бронз и титановых сплавов, оба эти термина использовали на равных правах. Сравнительно недавно было предложено термин «отпуск» применять к тем сплавам, которые были подвергнуты закалке с полиморфным превращением, а термин «старение» - в случае закалки без полиморфного превращения.

Главным процессом при старении и отпуске большинства закаленных промышленных сплавов является распад метастабильного твердого раствора. При этом сплав переходит в более стабильное состояние, хотя обычно и далекое от истинного равновесия, для которого характерен абсолютный минимум энергии Гиббса. Процессы распада пересыщенного раствора в закаленном сплаве протекают самопроизвольно с выделением теплоты превращения.

Факт нагрева сплава не противоречит представлению о самопроизвольности процессов, происходящих в сплаве при старении и отпуске, так как нагрев необходим лишь для ускорения диффузии, лежащей в основе всех структурных изменений при распаде пересыщенных растворов.

Основные параметры старения и отпуска - температура и время выдержки. Скорости нагрева и охлаждения обычно играют подчиненную роль. Исключение составляет специфическое явление отпускной хрупкости легированных сталей при замедленном охлаждении с температуры отпуска.



### 4.1. Старение

Старение - это термическая обработка, при которой в сплаве, подвергнутом закалке без полиморфного превращения, главным процессом является распад пересыщенного твердого раствора.

В 1919 г. американские исследователи Мерица, Вальтенберг и Скотт опубликовали знаменитую статью, в которой впервые был дан анализ природы старения дуралюмина. Мерица выдвинул гипотезу, согласно которой старение дуралюмина связано с переменной растворимостью соединения  $\text{CuAl}_2$  в алюминии. При нагреве сплава соединение  $\text{CuAl}_2$  переходит в твердый раствор и не успевает обратно выделиться во время быстрого охлаждения (закалки), а последующее вылеживание сплава при комнатной температуре приводит к постепенному выделению из пересыщенного раствора очень дисперсных и потому невидимых под микроскопом частиц  $\text{CuAl}_2$ , которые и вызывают упрочнение. Эта гипотеза просто и убедительно объяснила имевшиеся к тому времени экспериментальные данные.

#### Типы выделений

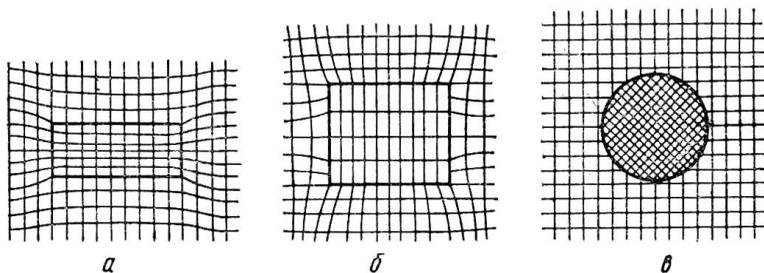


Рис. 56. Схема строения матрицы с полностью когерентным (а), частично когерентным (б) и некогерентным (в) выделениями

В зависимости от строения поверхности раздела между выделением и матрицей различают три типа выделений: полностью когерентные, частично когерентные и не когерентные. У полностью когерентного выделения вся поверхность раздела с матрицей когерентная и решетка матрицы вокруг выделения упруго искажена (рис. 56, а). У частично когерентного выделения хотя бы одна из границ с матрицей когерентная, а остальные могут быть полукogerентными (рис. 56, б) или даже некогерентными.



Некогерентное выделение не имеет ни одной когерентной границы с матрицей (рис. 56, в). В стареющих сплавах Al-Cu примером полностью когерентных выделений являются зоны ГП и  $\theta''$ -фаза, частично когерентных  $\theta'$ -фаза и некогерентных  $\text{CuAl}_2$ .

#### Стадии распада раствора при дисперсионном твердении

##### *Образование зон Гинье-Престона*

У дисперсионотвердеющих алюминиевых сплавов и бериллиевых бронз при комнатной температуре сразу после закалки растет электросопротивление.

Это объясняют образованием в пересыщенном твердом растворе скоплений атомов легирующих элементов - кластеров, рассеивающих электронные волны. Возможно, что часть кластеров успевает образоваться уже в период закалочного охлаждения. Вначале размер кластеров очень мал, и структурные методы их не выявляют. Через некоторое время кластеры могут вырасти настолько, что они вызывают дифракционные эффекты на рентгенограммах монокристаллов и электронограммах при просвечивании фольг.

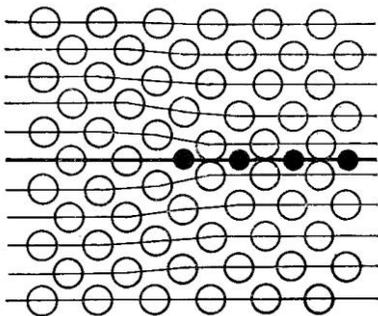


Рис. 57. Модель строения твердого раствора меди в алюминии с зоной ГП (по Герольду)

Кластеры, обнаруживаемые структурными методами, называют зонами Гинье-Престона. У них та же кристаллическая решетка, что и у матричного раствора, но из-за различия в атомных диаметрах металла-основы и легирующего элемента скопление легирующего элемента вызывает местное изменение межплоскостных расстояний. На рис. 57 изображена предложенная Герольдом модель строения зоны ГП в алюминиевомедном сплаве.

Атомы меди занимают одну из плоскостей  $\{100\}$ , а по обе стороны от нее параллельные плоскости состоят только из атомов алюминия. Так как атомный диаметр у меди меньше, чем у алюминия, то плоскости, заполненные атомами алюминия, смещены в сторону плоскости, состоящей из атомов меди. Смещение атомных слоев из нормальных положений при удалении от центра зоны ГП уменьшается, и согласно этой модели четырнадцатые атомные



слои по обе стороны от центральной плоскости остаются несмещенными. Из-за большой разницы в атомных диаметрах меди и алюминия, обуславливающей значительную упругую деформацию решетки, форма зон ГП в алюминий-медных сплавах тонкопластинчатая, дискообразная.

Образование кластеров - диффузионный процесс, связанный с перемещением атомов легирующего элемента в решетке твердого раствора. Важнейшей особенностью кинетики образования кластеров является необычайно высокая диффузионная подвижность атомов растворенных элементов. Кластеры образуются даже при отрицательных температурах (в сплавах Al-Zn при минус 100°C).

Аномально высокая скорость диффузии при образовании кластеров во время старения обусловлена пересыщением твердого раствора вакансиями при закалке. Равновесная концентрация вакансий при температуре закалки на много порядков больше, чем при температуре старения. Во время закалки значительная часть вакансий не успевает аннигилировать в стоках и твердый раствор оказывается пересыщенным не только легирующим элементом, но и вакансиями. Так как механизм диффузии в растворах замещения вакансионный, то закалочные вакансии резко ускоряют миграцию атомов легирующего элемента, чем и обусловлена очень высокая скорость образования кластеров при сравнительно низких температурах.

При обсуждении природы зон ГП обычно их сопоставляют с нестабильными промежуточными фазами. При этом часто подчеркивают, что зона ГП - это не новая фаза, а участок исходного твердого раствора, обогащенный растворенным элементом. В отличие от промежуточных фаз, характеризующихся собственной решеткой, зона ГП имеет ту же решетку, что и матричный раствор, только она деформирована из-за различия в атомных диаметрах растворимого и растворителя. Между зоной и окружающим раствором нет четкой границы раздела. В некоторых сплавах зоны ГП (кластеры) образуются безынкубационно, сразу же после закалки или даже в период закалочного охлаждения, в то время как промежуточные и стабильные фазы появляются через некоторый инкубационный период. Все эти факты свидетельствуют об отличии зон ГП от промежуточных и стабильных фаз. Поэтому зоны ГП часто называют предвыделениями, чтобы отличить их от «истинных» выделений промежуточных и стабильных фаз с качественно иной структурой.



#### 4.1.1. Изменение свойств сплавов при старении

##### Природа упрочнения при старении

Упрочнение при старении - результат торможения дислокаций теми выделениями, которые образовались при распаде пересыщенного твердого раствора. Можно указать три главные причины упрочнения: 1) торможение дислокаций полем упругих напряжений в матрице вокруг выделений; 2) упрочнение при перерезании выделений дислокациями; 3) упрочнение при огибании частиц дислокациями. Поле упругих напряжений неизбежно возникает в матрице при образовании когерентных и полукogerентных выделений, так как когерентность решеток обеспечивается упругой деформацией их около границы раздела (см. рис. 97, а, б). Величина упругих напряжений тем больше, чем больше размерное несоответствие структуры матрицы и выделения, выше модуль упругости матрицы и больше площадь когерентной границы. Для продвижения дислокаций через упругодеформированную матрицу требуется напряжение, превышающее среднее напряжение поля упругих деформаций вокруг выделений. Соответствующее упрочнение является результатом дальнего действия влияния выделений на дислокации.

Упрочнение при перерезании частиц - результат ближнего взаимодействия дислокаций и выделений, когда дислокации проходят через выделения и они деформируются вместе с матрицей.

Решетка выделения не идентична решетке матрицы, даже если речь идет о полностью когерентном выделении. Поэтому дислокация, входящая со своим вектором Бюргерса в выделение, нарушает укладку атомов вдоль плоскости скольжения. Чем больше отличается строение выделения в плоскости перерезания от строения матрицы в этой же плоскости, тем сильнее нарушение укладки атомов внутри выделения и тем выше требуется напряжение для перерезания выделений дислокациями. В случае когерентного выделения (зоны ГП) поверхностная энергия на плоскости его «среза» составляет величину порядка  $10^2$  мДж/м<sup>2</sup>, а при перерезании некогерентного выделения - порядка  $10^3$  мДж/м<sup>2</sup> (как на высокоугловой границе).

Модуль сдвига выделения обычно больше, чем у матрицы. Чем жестче выделение, тем труднее дислокации его перерезать.

Еще одна причина торможения дислокаций - образование выступов на перерезанном выделении и соответственно увеличение его поверхности, с которой связан избыток энергии.

Упрочнение при огибании частиц дислокациями возникает



тогда, когда дислокации не перерезают выделения. В этом случае необходимо повысить напряжение, чтобы выгнуть дислокацию между выделениями.

Критическое напряжение сдвига обратно пропорционально расстоянию между выделениями:

$$\tau_{кр} = G b / l \quad (18)$$

где  $G$  - модуль сдвига матрицы;  $b$  - вектор Бюргерса дислокации.

#### 4.1.2. Выбор режима старения

##### Выбор температуры и продолжительности старения

Как известно, старение подразделяют на естественное, происходящее при комнатной температуре, и искусственное, требующее нагрева до определенной температуры.

В большинстве стареющих сплавов вылеживание при комнатной температуре после закалки не дает такого изменения свойств, которое можно было бы практически использовать. Механические свойства закаленных медных, никелевых и многих других сплавов вообще не изменяются при комнатной температуре, так как она слишком низка для достаточного развития в них диффузионных процессов. В алюминиевых сплавах (дуралюминах и др.) образование зон ГП при естественном старении приводит к сильному упрочнению, что широко используют в промышленности.

И. Н. Фридляндер предложил параллельно с понятием естественное и искусственное старение использовать понятия зонное и фазовое старение. Зонное старение алюминиевых сплавов может быть естественным и искусственным и заканчивается на стадии образования зон ГП. Фазовое старение алюминиевых сплавов, как правило, бывает искусственным. Исключения составляют многолетние выдержки при комнатной температуре сплавов на базе системы Al-Zn-Mg. Практически важно, что сплав после зонного и фазового старения характеризуется разным комплексом свойств.

Для зонного старения алюминиевых сплавов характерны большое относительное удлинение ( $\delta > 10-15\%$ ), значительная разница между временным сопротивлением и пределом текучести ( $\sigma_{0,2}/\sigma_B = 0,7-0,8$ ), высокое сопротивление удару и стойкость против коррозии под напряжением. Зонное старение бывает только упрочняющим.

Фазовое старение может быть упрочняющим и разупроч-



нящим (перестаривание). Для упрочняющего фазового старения характерны пониженное относительное удлинение, малая разница между временным сопротивлением и пределом текучести ( $\sigma_{0,2}/\sigma_B = 0,8-0,95$ ), пониженная ударная вязкость и пониженная стойкость против коррозии под напряжением.

Перестаривание - это старение при более высокой температуре или большей выдержке, чем полное, с целью получить сочетание повышенных прочности, пластичности, коррозионной стойкости, электропроводности и других свойств.

Скорость охлаждения после старения не влияет на свойства сплава. Обычно с температуры старения изделия охлаждают на воздухе.

## 4.2. Отпуск

Отпуск - это термическая обработка закаленного на мартенсит сплава (или металла), при которой главными процессами являются распад и (или) возврат и рекристаллизация мартенсита.

Структура закаленной стали метастабильна. При нагреве после закалки вследствие увеличивающейся подвижности атомов создаются условия для процессов, изменяющих структуру стали в направлении к более равновесному состоянию. Характер этих процессов определяется тремя важнейшими особенностями строения закаленной стали: сильной пересыщенностью твердого раствора - мартенсита, повышенной плотностью в нем дефектов кристаллической решетки - дислокаций, малоугловых и высокоугловых границ, двойниковых прослоек и присутствием во многих сталях значительных количеств остаточного аустенита.

Распад мартенсита с выделением карбидов - главный процесс при отпуске сталей. Закономерности распада мартенсита во многом сходны с закономерностями распада пересыщенного раствора при старении сплавов, подвергающихся закалке без полиморфного превращения. Распад мартенсита в зависимости от температуры и продолжительности отпуска проходит через стадии предвыделения, выделения промежуточных метастабильных карбидов, выделения цементита и коагуляции.

Структурные изменения при отпуске могут осложняться распадом остаточного аустенита.

Повышенная плотность дислокаций из-за аккомодационной деформации во время мартенситной перестройки решетки делает субструктуру мартенсита похожей на субструктуру наклепанного металла. В результате при отпуске создается стимул к развитию полигонизации и рекристаллизации.



К процессам отпуска целесообразно относить совокупность любых структурных изменений при нагреве после закалки на мартенсит, а не только распад пересыщенного раствора. Тогда нагрев после закалки чистых полиморфных металлов, в которых прошло мартенситное превращение, и сплавов, в которых мартенсит не является пересыщенным раствором, тоже следует относить к отпуску. Во всех таких материалах при мартенситном превращении возникает повышенная плотность дислокаций, в результате чего оказывается возможным проводить отпуск, при котором структурные изменения состоят только из полигонизационных и рекристаллизационных процессов. Этим отпуск принципиально отличается от старения, которое применимо лишь к сплавам, содержащим пересыщенный твердый раствор.

#### **4.2.1. Структурные изменения при отпуске сталей**

##### Отпуск углеродистых сталей

Характер структурных изменений при отпуске углеродистых сталей зависит от температуры и продолжительности отпуска и содержания углерода в стали. С повышением содержания углерода в аустените возрастает пересыщенность  $\alpha$ -раствора, снижается температура  $M_n$ , происходит переход от пакетного мартенсита к пластинчатому и увеличивается количество остаточного аустенита. Все это сказывается на процессах отпуска.

Сегрегация углерода в кристаллах мартенсита является первым структурным изменением при отпуске углеродистых сталей. Возможны два разных по природе процесса сегрегации углерода: образование примесных атмосфер на дефектах решетки мартенсита и возникновение кластеров.

Дефекты кристаллической решетки - энергетически более выгодные места для атомов углерода, чем нормальные позиции этих атомов в решетке мартенсита. Атомы углерода упруго притягиваются к дислокациям и дислокационным стенкам. Такие сегрегации углерода успевают образовываться на структурных несовершенствах в мартенсите уже в период закалочного охлаждения (если точка  $M_n$  высокая) и при комнатной температуре сразу после закалки.

Другой процесс сегрегации не связан с притяжением атомов углерода к структурным несовершенствам. При температурах отпуска до  $\sim 100^\circ\text{C}$  в мартенсите высокоуглеродистых сталей электронографически обнаружены кластеры - плоские скопления атомов углерода. Естественно, что с образованием таких скоплений



связано значительное смещение атомов железа, т. е. упругое искажение решетки мартенсита. С повышением температуры отпуска эти кластеры укрупняются. Образование кластеров углерода можно трактовать как зонную стадию распада раствора, аналогичную концентрационному расслоению при старении твердых растворов замещения.

Выделение промежуточных карбидов из мартенсита - следующая после сегрегации углерода стадия структурных изменений при отпуске. Начиная примерно с температуры 100°C экспериментально обнаруживается метастабильный  $\varepsilon$ -карбид ( $\text{Fe}_2\text{C}$ ), отличающийся от цементита типом решетки (гексагональная у  $\varepsilon$ -карбида, ромбическая у цементита).

Промежуточный карбид образуется прямо из кластеров углерода путем небольшой перестройки их решетки с одновременным увеличением соотношения концентраций углерода и железа. Он может также выделяться непосредственно из  $\alpha$ -раствора независимо от кластеров углерода. В сталях, содержащих менее 0,2% C,  $\varepsilon$ -карбид не образуется.

По отношению к матрице  $\varepsilon$ -карбид ориентирован так, что  $(0001)_\varepsilon \parallel (011)_m$ , чем обеспечивается когерентность на границе раздела фаз. При низких температурах  $\varepsilon$ -карбид выделяется в виде очень дисперсных (10-100 нм) пластин или стержней. С повышением температуры или увеличением продолжительности отпуска частицы  $\varepsilon$ -карбида укрупняются.

Предпочтительное образование промежуточного карбида вместо более стабильного цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$  можно объяснить тем, что на границе мартенсита с  $\varepsilon$ -карбидом сопряжение решеток лучше и, следовательно, поверхностная энергия ниже, чем на границе матрицы с цементитом. Согласно некоторым электронно-микроскопическим исследованиям первой фазой, выделяющейся из мартенсита, является не гексагональный  $\varepsilon$ -карбид, а  $\eta$ -карбид ( $\text{Fe}_2\text{C}$ ) с ромбической решеткой, которая также хорошо сопрягается с решеткой мартенсита. Этот карбид обнаружен при температурах отпуска 100-200°C. В высокоуглеродистых сталях после отпуска при 250-300°C преобладают выделения ромбического,  $\chi$ -карбида ( $\text{Fe}_5\text{C}_2$ ), сменяющие выделения  $\eta$ -карбида.

В сталях с высокой точкой  $M_n$ , т. е. во многих конструкционных сталях, частичный распад мартенсита с выделением промежуточного карбида успевает пройти во время закалочного охлаждения в мартенситном интервале. Следовательно, в период закалки таких сталей происходит самоотпуск.



Образование цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$  со структурой, одинаковой или близкой к структуре цементита отожженной стали, происходит при температурах выше  $250^\circ\text{C}$ , причем наиболее активно в интервале  $300\text{--}400^\circ\text{C}$ .

Цементит  $\text{Fe}_3\text{C}$  - более стабильная фаза, обладающая меньшей объемной энергией Гиббса, чем промежуточный карбид.

Установлены два механизма зарождения цементита.

Во-первых, цементит выделяется прямо из пересыщенного  $\alpha$ -раствора, причем рост частиц  $\text{Fe}_3\text{C}$  сопровождается растворением выделений ранее образовавшегося менее стабильного карбида. Во-вторых, цементит образуется перестройкой решетки промежуточного карбида в решетку  $\text{Fe}_3\text{C}$  (в пределах объема частиц промежуточного карбида).

Коагуляция и сфероидизация цементита - завершающая стадия процессов карбидообразования при отпуске. При сравнительно низких температурах цементит растет в виде дисперсных пластин, полукогерентных матрице. Размер цементитных пластин различен. Концентрация углерода в  $\alpha$ -растворе около относительно мелких частиц выше, чем около более крупных. Эта разность концентраций обеспечивает диффузию углерода в  $\alpha$ -растворе от более мелких цементитных частиц к более крупным. В результате выравнивающей диффузии  $\alpha$ -раствор становится ненасыщенным около мелких частиц и пересыщенным около крупных. Более мелкие цементитные частицы растворяются, а более крупные подрастают. Цементит выделяется из  $\alpha$ -раствора на крупных частицах вдали от их вершин и ребер, и форма крупной частицы приближается к сферической. Таким образом, переносом вещества через раствор осуществляются коагуляция и сфероидизация цементита при отпуске стали. Ниже  $350^\circ\text{C}$  эти процессы развиты очень слабо. По-настоящему интенсивная коагуляция и сфероидизация начинаются с  $350\text{--}400^\circ\text{C}$ . Выше  $600^\circ\text{C}$  все частицы цементита сферические и идет только их коагуляция.

Распад остаточного аустенита играет существенную роль в процессах отпуска высокоуглеродистых сталей, где он находится в значительном количестве. Распад аустенита активно протекает в интервале температур примерно  $200\text{--}300^\circ\text{C}$ . Остаточный аустенит при отпуске превращается в нижний бейнит.

Главное внимание выше было уделено карбидообразованию при отпуске. Не менее важны изменения состояния матричной фазы, включающие уменьшение концентрации углерода в  $\alpha$ -растворе, и изменения субструктуры и микроструктуры  $\alpha$ -фазы.



Уменьшение концентрации углерода в  $\alpha$ -растворе идет во всем температурном интервале выделения из него карбидной фазы. По изменению дифракционной картины на рентгенограмме Г. В. Курдюмов подразделил распад мартенсита на две стадии.

Первая стадия распада мартенсита - так называемый «двухфазный» распад (ниже  $150^{\circ}\text{C}$ ).

Подвижность атомов углерода при температурах ниже  $150^{\circ}\text{C}$  еще слишком мала. Эта подвижность вполне достаточна, чтобы обеспечить образование карбидных пластин за счет углерода из ближайшего мартенситного окружения. Но она недостаточна, чтобы обеспечить рост выделившихся частиц карбида за счет диффузии углерода из участков мартенсита, еще не охваченных распадом и имеющих исходную высокую концентрацию углерода. В результате такого распада мартенсит становится неоднородным с различным содержанием углерода в разных участках. В тех участках, где выделился карбид, концентрация углерода и, следовательно, степень тетрагональности меньше, чем в участках, не затронутых распадом. Два твердых раствора с разной концентрацией углерода сосуществуют длительное время из-за низкой скорости диффузии, и поэтому распад называется «двухфазным». «Двухфазный» распад мартенсита развивается не вследствие роста карбидных частиц из окружающих их участков обедненного углеродом раствора, а в результате выделения новых частиц карбида в участках мартенсита с исходной концентрацией углерода.

Так как выделившиеся при низких температурах карбидные частицы чрезвычайно мелки, то они находятся в метастабильном коллоидном равновесии с окружающим их раствором, содержащим избыток углерода. Для дальнейшего обеднения углеродом участков раствора, окружающих карбид, необходимо укрупнение карбидных частиц.

Вторая стадия распада мартенсита - обеднение углеродом  $\alpha$ -раствора при одновременном росте карбидных частиц ( $150$ - $300^{\circ}\text{C}$ ). Скорость диффузии углерода при температурах выше  $150^{\circ}\text{C}$  достаточна, чтобы обеспечить рост карбидных частиц при переносе атомов через  $\alpha$ -раствор. Поэтому выше  $150^{\circ}\text{C}$  одновременно с «двухфазным» распадом происходит обычный диффузионный рост карбидных частиц. При  $400^{\circ}\text{C}$  или при несколько более высокой температуре  $\alpha$ -раствор полностью освобождается от избытка углерода и переход мартенсита в феррит заканчивается.

Возврат и рекристаллизация в  $\alpha$ -фазе происходят в широ-



ком интервале температур отпуска. Развитие этих процессов сдерживается частицами карбидных выделений, закрепляющих отдельные дислокации, дислокационные стенки и высокоугловые границы. Закрепление слабее выражено в низкоуглеродистых сталях, где соответствующие процессы изучены подробнее.

Нижнюю температурную границу возврата при отпуске трудно указать. Изменения дислокационной структуры  $\alpha$ -фазы, отчетливо различимые при электронно-микроскопическом анализе, начинаются с температур около 400°C. Протяженность малоугловых границ, существовавших в реечном мартенсите, при температурах отпуска выше 400°C в доли секунды резко падает. Одним из механизмов этого может быть «рассыпание» дислокационных стенок, о котором упоминалось при рассмотрении коалесценции субзерен во время отжига холоднодеформированного металла. В первые моменты отпуска карбидные выделения еще малочисленны и поэтому не являются эффективными стопорами для малоугловых границ и отдельных дислокаций. Затем выделение большого числа карбидных частиц стабилизирует структуру матрицы. Вытянутость реек  $\alpha$ -фазы в низкоуглеродистых сталях сохраняется до высоких температур отпуска.

После достаточно длительного отпуска при высоких температурах (выше ~600°C), когда в результате коагуляции цементитных частиц закрепление границ ослабевает, происходит рекристаллизационный рост зерен миграцией исходных высокоугловых границ. Микроструктура при этом теряет характерные морфологические признаки реечного мартенсита.

В высокоуглеродистых сталях из-за сильного торможения миграции границ частицами цементита рекристаллизационный рост зерен  $\alpha$ -фазы идет еще труднее и «игольчатый» характер структуры сохраняется до температур отпуска около 650°C.

Из сказанного видно, что при отпуске закаленной углеродистой стали протекают разнообразные процессы, которые по времени и температурному интервалу своего развития накладываются один на другой.

Все указанные выше температурные границы структурных изменений разного типа весьма условны. Они снижаются при увеличении продолжительности отпуска и смещаются вверх или вниз с изменением содержания углерода в стали.

Традиционно принято выделять три температурных интервала и соответствующие им три «превращения» при отпуске углеродистых сталей. Это подразделение, основанием для которого в свое время послужил анализ объемных изменений при от-



пуске, весьма условно, но как первое приближение его можно принять.

Первое «превращение» при отпуске относят к интервалу температур 100-200°C. При этих температурах закаленный образец укорачивается. Так как из всех структурных составляющих стали наибольший удельный объем у мартенсита, то первое «превращение» связывают с его распадом.

Второе «превращение» при отпуске относят к интервалу температур 200-300°C. При выдержке в этом интервале длина закаленных образцов средне- и высокоуглеродистых сталей увеличивается и тем больше, чем выше содержание углерода в стали. Так как удельный объем аустенита наименьший и количество остаточного аустенита растет с увеличением содержания углерода в стали, то второе «превращение» связывают с его распадом. При этом, конечно, следует иметь в виду, что в температурном интервале второго «превращения» продолжается распад мартенсита.

Третье «превращение» при отпуске относят к интервалу температур 300-400°C. В этом температурном интервале длина образцов сокращается. Природа третьего «превращения» остается дискуссионной. В интервале этого «превращения» исчезают промежуточные карбиды и заканчивается выделение  $Fe_3C$  из мартенсита.

Структуру, получающуюся после отпуска стали при температурах ниже 300°C, называют отпущенным мартенситом. Под микроскопом он отличается от мартенсита закалки большей травимостью из-за выделений карбидов. После отпуска при 300-450°C обнаруживается особенно сильно травящаяся игольчатая структура, которую называют трооститом отпуска. В интервале температур 450- 650°C получается сорбит отпуска. Его двухфазное строение отчетливо выявляется при больших увеличениях светового микроскопа. Высокие температуры отпуска приводят к потере игольчатого вида сорбита, который приобретает явно точечное строение.

#### **4.2.2. Изменение механических свойств при отпуске сталей и выбор режима отпуска**

##### Углеродистые стали

Закаленная углеродистая сталь характеризуется не только высокой твердостью, но и очень большой склонностью к хрупкому разрушению. Кроме того, при закалке возникают значительные остаточные напряжения. Поэтому закалку углеродистых сталей



обычно не применяют как окончательную операцию, хотя она и может сообщить стали высокую прочность ( $\sigma_B = 1300-2000 \text{ МПа}$ ), Для увеличения вязкости и уменьшения закалочных напряжений после закалки применяют отпуск.

Распад мартенсита, казалось бы, должен приводить к дисперсионному твердению, и в общем случае зависимость прочностных свойств стали от температуры отпуска должна быть качественно такая же, как и при старении цветных сплавов. Однако на рис. 58 видно, что до температуры отпуска около  $100^\circ\text{C}$  твердость закаленной стали или практически не меняется, или слабо (на 1-2 единицы HRC) возрастает. С дальнейшим повышением температуры отпуска твердость плавно снижается.

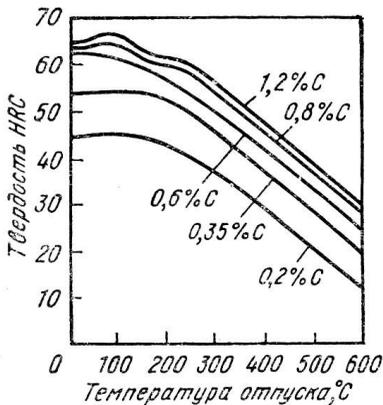


Рис. 58. Зависимость твердости углеродистых сталей разного состава от температуры отпуска (Г. В. Курдюмов)

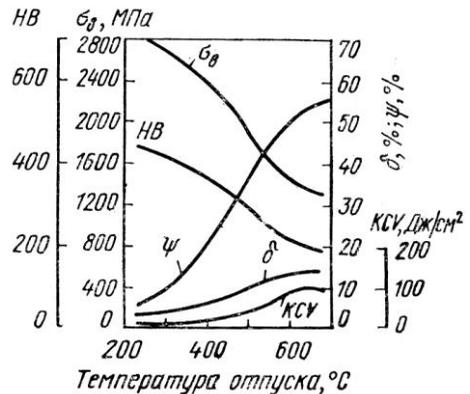


Рис. 59. Влияние температуры отпуска на механические свойства стали 45

Почему же распад мартенсита с выделением мелких частиц карбидов при низкотемпературном отпуске закаленной стали не вызывает сильного дисперсионного твердения аналогично дисперсионному твердению алюминиевых и других стареющих сплавов?

Объясняется это тем, что из-за высокой подвижности атомов углерода они успевают образовывать сегрегаты на дислокациях уже в период закалочного охлаждения, причем дисперсионное твердение может дойти до стадии максимального упрочнения.



Поскольку углерод, растворенный в  $\alpha$ -железе, вносит большой вклад в упрочнение мартенсита, то обеднение раствора углеродом при выделении промежуточных карбидов (например,  $\varepsilon$ -карбида) уже при низких температурах отпуска вызывает разупрочнение.

С ростом температуры отпуска разупрочнение усиливается из-за следующих причин: 1) уменьшения концентрации углерода в  $\alpha$ -растворе; 2) нарушения когерентности на границе карбид - матрица и снятия упругих микронапряжений; 3) коагуляции карбидов и увеличения межчастичного расстояния; 4) развития возврата и рекристаллизации. В разных температурных интервалах преобладает действие разных факторов разупрочнения в соответствии с интенсивностью развития тех или иных структурных изменений. В высокоуглеродистых сталях, содержащих значительное количество остаточного аустенита, распад его с выделением карбида задерживает падение твердости, а в интервале температур 200-250°C даже несколько увеличивает ее (см. рис. 58).

Так как упрочняющий отпуск закаленной углеродистой стали не имеет практического значения, то часто с отпуском любых сталей связывают представление об обязательном смягчении, хотя, как будет показано ниже, это представление ошибочно.

Прочностные характеристики углеродистой стали (временное сопротивление, предел текучести и твердость) не прерывно уменьшаются с ростом температуры отпуска выше 300°C, а показатели пластичности (относительное удлинение и сужение) непрерывно повышаются (рис. 59). Ударная вязкость начинает интенсивно возрастать при отпуске выше 300°C. Максимальной ударной вязкостью обладает сталь с сорбитной структурой, отпущенная при 600°C. Некоторое снижение ударной вязкости при температурах отпуска выше 600°C можно объяснить тем, что частицы цементита по границам ферритных зерен, растущие вследствие растворения частиц внутри  $\alpha$ -фазы, становятся слишком грубыми.

По температуре нагрева различают низкий, средний и высокий отпуск.

Низкий отпуск на отпущенный мартенсит (120-250°C) широко применяют после закалки инструментов, цементованных и цианированных изделий и после поверхностной закалки. Цель низкого отпуска - уменьшение остаточных закалочных напряжений; температуру низкого отпуска выбирают такой, чтобы твердость и износостойкость не снизились или слабо снизились. Выдержка при температуре низкого отпуска обычно не пре-



вышает 1-3 ч; с дальнейшим увеличением выдержки остаточные напряжения очень слабо уменьшаются.

Средний отпуск на троостит (350-450°C) - сравнительно редкая операция. Ее используют тогда, когда необходимо сочетание высокой прочности, упругости и вместе с тем достаточной вязкости. Среднему отпуску подвергают пружины и рессоры.

Высокий отпуск на сорбит (450-650°C) широко применяют в машиностроении к наделениям из конструкционной стали, которые должны характеризоваться не только достаточной прочностью, но и хорошей сопротивляемостью ударным нагрузкам. Выдержку при высоком отпуске (обычно несколько часов) подбирают опытным путем для получения заданного комплекса свойств.

Двойная операция получения сорбита - закалка с высоким отпуском - называется улучшением. Эту операцию применяют к среднеуглеродистым сталям, содержащим от 0,35 до 0,6% С.

Такие стали называют улучшаемыми в отличие от низкоуглеродистых цементуемых.

Скорость охлаждения с температуры отпуска не влияет на механические свойства углеродистых сталей, и если не опасны термические напряжения, то можно проводить ускоренное охлаждение.

Иногда закалку и отпуск совмещают в одной операции, которую называют закалкой с самоотпуском. Изделие кратковременно погружают в воду или обрызгивают водой. Поверхностный слой закаливается на мартенсит и затем отпускается за счет тепла внутренних слоев изделия. Таким способом проводят сорбитизацию поверхностного слоя головки рельса.

В низкоуглеродистых сталях, у которых точка конца мартенситного превращения  $M_k$  находится выше 300°C, структурные изменения, характерные для отпуска, успевают протекать во время закалочного охлаждения в мартенситном интервале  $M_n-M_k$  и ниже температуры  $M_k$ .

#### Легированные стали

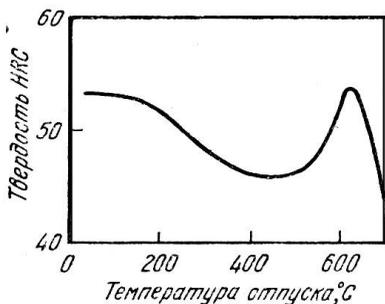
Легировующие элементы, затрудняющие распад мартенсита и коагуляцию карбидов, смещают температурную границу начала интенсивного разупрочнения при отпуске с 200-300 до 450-550°C. Повышение красностойкости закаленной стали, т. е. способности ее сопротивляться смягчению при нагреве, - одна из основных целей легирования в производстве инструмента.

Для конструкционных легированных сталей весьма важно, что специальные карбиды выделяются при высоком отпуске в более дисперсной форме, чем цементит. Это обеспечивает



повышенную вязкость, так как микропустоты (очаги разрушения) зарождаются около мелких частиц специального карбида труднее, чем около более крупных частиц цементита.

#### *Вторичное твердение*



В сталях с добавками титана, молибдена, ванадия или вольфрама при повышении температуры отпуска после обычного разупрочнения, вызванного распадом мартенсита и коагуляцией частиц цементита, твердость возрастает (рис. 60). Это явление, обнаруживаемое после отпуска при 500-600°C, называют вторичным твердением.

Рис. 60. Вторичное твердение при отпуске стали с 0,32% С и 1,36% V (Кэ)

Причины вторичного твердения - образование кластеров из атомов легирующего элемента и углерода (им часто соответствует максимум твердения) и замена растворяющихся сравнительно грубых частиц цементита значительно более дисперсными выделениями специального карбида (TiC, VC, Mo<sub>2</sub>C или W<sub>2</sub>C). Коагуляция этих частиц приводит к снижению твердости. Частицы карбида Me<sub>6</sub>C сразу образуются в сравнительно грубой форме и не приводят к упрочнению.

Добавка хрома, задерживающего смягчение при отпуске, обуславливает малое вторичное твердение или совсем не вызывает его. Это связано с тем, что выделения карбида Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> быстро коагулируют при 550°C в противоположность таким карбидам, как Mo<sub>2</sub>C и особенно W<sub>2</sub>C (коэффициент диффузии в α-растворе у вольфрама меньше, чем у молибдена).

Весьма важно, что во время вторичного твердения параллельно с ростом предела текучести увеличивается вязкость из-за растворения сравнительно грубых частиц цементита.

### **4.2.3. Отпускная хрупкость**

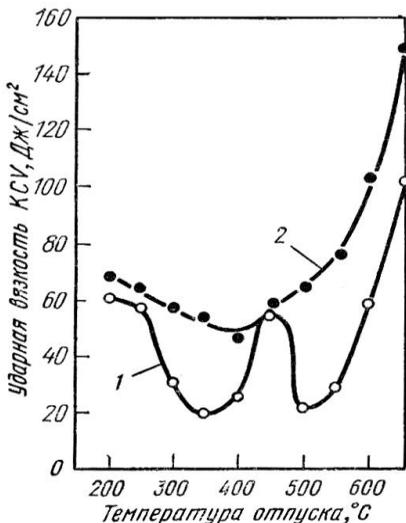
#### Необратимая отпускная хрупкость

На графиках ударная вязкость при 20°C - температура отпуска можно встретить два провала, соответствующих развитию отпускной хрупкости двух типов (кривая 1 на рис. 61). В



температурном интервале примерно 250- 400°C развивается необратимая отпускная хрупкость.

Ударная вязкость закаленной стали после отпуска в этом интервале меньше, чем после отпуска ниже 250°C.



Если охрупченную сталь, отпущенную при 250- 400°C, отпустить при более высоких температурах для перевода в вязкое состояние, то повторный отпуск в интервале 250-400°C не возвращает сталь в хрупкое состояние. Поэтому отпускную хрупкость, развивающуюся в интервале 250-400°C, и называют необратимой.

Рис. 61. Зависимость ударной вязкости при 20°C от температуры отпуска стали 37ХНЗА (Л. В. Смирнов, В. Д. Садовский): 1 - после обычной закалки и часового отпуска с последующим охлаждением в воде; 2 - после ВТМО

Необратимая отпускная хрупкость в большей или меньшей степени свойственна всем сталям - и легированным, и углеродистым. Наиболее отчетливо она проявляется у низкоуглеродистых легированных сталей, которые после закалки и низкого отпуска (ниже 250°C) имеют сравнительно большую ударную вязкость. У высокоуглеродистых сталей после закалки и низкого отпуска ударная вязкость столь мала, что охрупчивание после отпуска при 250-400°C нельзя обнаружить обычными ударными испытаниями. Степень развития необратимой отпускной хрупкости не зависит от скорости охлаждения с температур. Поскольку необратимую отпускную хрупкость не научились устранять, средний отпуск, как правило, не используют.



### Обратимая отпускная хрупкость

Второй провал на кривой ударной вязкости приходится на интервал температур отпуска примерно 450-600°C (кривая 1 на рис. 61). Для нижней и верхней границ этого интервала часто указывают также значения 375 и 575°C соответственно.

На рис. 61 два провала ударной вязкости ярко выражены, так как разделены узким интервалом температур отпуска (вблизи 450°C) в котором отпускная хрупкость не проявляется. У многих сталей этот горб на кривой ударной вязкости может совсем отсутствовать, и тогда обнаруживается одна широкая область температур отпуска, после которого ударная вязкость понижена.

Охрупчивание при высоком отпуске может возникать в результате нагрева до 450-600°C (независимо от скорости последующего охлаждения) и в результате отпуска при температурах выше 600°C с последующим медленным охлаждением в интервале 600-450°C. Быстрое охлаждение с температур отпуска выше 600°C, например в воде, предотвращает развитие отпускной хрупкости. Быстрое охлаждение после отпуска при 450-600°C не предотвращает отпускной хрупкости. Таким образом, попадание в опасный интервал температур «снизу» (при нагреве и выдержке) или «сверху» (при медленном охлаждении) приводит к качественно одинаковому результату. Важнейшая особенность охрупчивания при высоком отпуске состоит в его обратимости. Если сталь, охрупченную в результате отпуска выше 600°C с последующим медленным охлаждением или отпуска при 450-600°C (с любой скоростью охлаждения), вновь нагреть до температур выше 600°C и быстро охладить, то ударная вязкость восстанавливается. Если после этого сталь вновь попадает в опасный интервал температур отпуска, то она повторно охрупчивается. Новый нагрев выше 600°C с быстрым охлаждением устраняет хрупкость и т.д. Поэтому рассматриваемое явление называют обратимой отпускной хрупкостью. Так как высокий отпуск широко применяют к разнообразным конструкционным сталям, то обратимую отпускную хрупкость особенно подробно изучали на протяжении многих десятилетий. Когда говорят об отпускной хрупкости легированной стали, то обычно имеют в виду обратимую отпускную хрупкость.

### Роль легирующих элементов

В развитии отпускной хрупкости не меньшую роль, чем примеси, играют легирующие элементы. Сплавы Fe-C, содержащие те же количества вредных примесей, что и легированные стали, не склонны к обратимой отпускной хрупкости. В железоуглеродистых сплавах сегрегация вредных примесей столь мала,



что не вызывает отпускной хрупкости. В присутствии легирующих элементов (Ni, Cr и Mn) сегрегация вредных примесей резко увеличена. При этом сами легирующие элементы, не образующие равновесных сегрегаций в сталях высокой чистоты, в присутствия вредных примесей сегрегируют к границам зерен. Следовательно, можно говорить о взаимодействии легирующего элемента и примеси в  $\alpha$ -растворе, способствующем их совместной сегрегации. Предполагается, что если атомы примеси и легирующего элемента сильнее взаимно притягиваются, чем атомы этой же примеси и железа, то сегрегация примеси и легирующего элемента будет взаимно усилена. Именно так ведут себя P и Ni, P и Cr, Sb и Ni, Sb и Mn, а также другие пары примесь - легирующий элемент. Второй легирующий элемент может дополнительно усилить сегрегацию примеси. Например, никель и хром вместе вызывают большую сегрегацию сурьмы, чем это следует из простого сложения эффектов их раздельного влияния.

Повышение концентрации вредных примесей в приграничных слоях твердого раствора под действием легирующих добавок ослабляет межзеренную связь и является одной из причин высокой склонности к отпускной хрупкости легированных сталей, содержащих Ni, Cr и Mn.

#### Роль границ аустенитных зерен

Предпочтительное разрушение стали, находящейся в состоянии отпускной хрупкости, по границам исходных аустенитных зерен связано с сегрегацией вредных примесей на этих границах.

Следует подчеркнуть, что после высокого отпуска в стали нет аустенитных зерен как таковых. По исходным границам аустенитных зерен в отпущенной стали стыкуются кристаллы  $\alpha$ -фазы из соседних зерен и находятся выделения карбида. Разрушение происходит по границам  $\alpha/\alpha$  и  $\alpha/\text{карбид}$ .

Сильная сегрегация вредных примесей происходит лишь на высокоугловых границах. В отпущенной стали все границы  $\alpha/\alpha$  вдоль исходных границ аустенитных зерен высокоугловые в отличие от внутренних границ между реечными кристаллами  $\alpha$ -фазы, образовавшимися при мартенситном превращении. Предпочтительное выделение при отпуске более крупных кристаллов карбида по исходным аустенитным границам и соответственно усиленная сегрегация на границе  $\alpha/\text{карбид}$  также могут быть причиной локализации здесь разрушения.

Чем крупнее исходные зерна аустенита, тем выше  $T_x$  в состоянии отпускной хрупкости, так как при крупном зерне разви-



вающаяся межкристаллитная трещина реже меняет свое направление.

#### Меры борьбы с обратимой отпускной хрупкостью

Основные меры борьбы с отпускной хрупкостью стали следующие: 1) уменьшение содержания вредных примесей; 2) ускоренное охлаждение с температуры высокого отпуска (выше 600°C); 3) введение небольших добавок молибдена (0,2-0,3%); 4) использование высокотемпературной термомеханической обработки.

При разработке высокопрочных сталей с большим пределом текучести целесообразно во избежание усиления отпускной хрупкости снижать допустимый предел содержания вредных примесей. К сожалению, в процессе выплавки стали не удается достичь очистки от основной вредной примеси - фосфора. Поэтому большое значение здесь имеет использование более чистой исходной шихты.

Быстрое охлаждение с температур отпуска выше 600°C - самый дешевый и простой способ борьбы с хладноломкостью. Однако, во-первых, он не позволяет устранить отпускную хрупкость в центре массивных изделий, и, во-вторых, при охлаждении в воде изделий с резкими переходами и отверстиями могут образоваться трещины (особенно в сталях с повышенным содержанием углерода).



## ТЕМА 5. ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

Пластическая деформация изменяет характер распределения и увеличивает плотность несовершенств кристаллического строения - дислокаций, вакансий, дефектов упаковки, мало- и высокоугловых границ. Так как дефекты кристаллической решетки сильно влияют на формирование структуры сплавов при фазовых превращениях, то пластическую деформацию перед фазовыми превращениями или в период их развития можно использовать для создания оптимальной структуры термически обработанного сплава.

Термомеханическая обработка (ТМО) - это термическая обработка, включающая пластическую деформацию, которая благодаря повышенной плотности дефектов влияет на формирование структуры при фазовых превращениях, происходящих во время термического воздействия.

Следовательно, к ТМО нельзя относить любое сочетание операций деформирования, нагрева и охлаждения. Например, если пластическая деформация проводится после всех операций термообработки, то мы имеем дело не с ТМО, а с обычной термообработкой и последующей обработкой давлением. Такая пластическая деформация, например холодная прокатка после старения, может создать наклеп, повысить прочностные свойства, но она не влияет на формирование структуры при фазовых превращениях, так как эти превращения прошли до деформации.

Если пластическая деформация была проведена до термообработки, но не оказала определяющего влияния на формирование окончательной структуры сплава при фазовых превращениях, то такое сочетание пластической деформации и последующей термообработки также нельзя относить к ТМО. Например, холодная прокатка с последующим нагревом под закалку, при котором проходит рекристаллизация, не являются составными частями ТМО, так как рекристаллизованная структура характеризуется низкой плотностью несовершенств кристаллического строения.

Процессы пластической деформации и термической обработки при ТМО могут быть совмещены в одной технологической операции, но могут проводиться и в разное время, например с разрывом в несколько суток. Важно лишь, чтобы при этом фазовые превращения проходили в условиях повышенной плотности дефектов решетки, созданных пластической деформацией.

В настоящее время в промышленности используют и опробуют разнообразные схемы ТМО, включающие горячую и



(или) холодную пластическую деформацию, которая оказывает определяющее влияние на формирование структуры сплава при старении, при перлитных, бейнитных и мартенситных превращениях.

## 5.1. Термомеханическая обработка сталей, закаливаемых на мартенсит

Процессы ТМО сталей начали интенсивно изучать с середины 50-х годов в связи с изысканием новых путей повышения конструктивной прочности.

### 5.1.1. Низкотемпературная термомеханическая обработка (НТМО)

При НТМО переохлажденный аустенит деформируется в области его повышенной устойчивости, но обязательно ниже температуры начала рекристаллизации и затем превращается в мартенсит (рис. 62). После этого проводят низкий отпуск (на рис. 62 не показан).

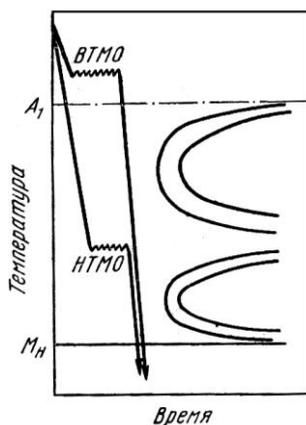


Рис. 62. Схема высокотемпературной (ВТМО) и низкотемпературной (НТМО) термомеханической обработки легированной стали, закаливаемой на мартенсит

Понятно, что достижение «сверхпрочности» сталей методом аусформинга вызвало громадный интерес. Причина упрочнения стали при НТМО - наследование мартенситом дислокационной

Сильное упрочнение в результате пластической деформации переохлажденного аустенита с последующей закалкой с температуры деформирования было открыто в 1954г. Этот процесс, названный аусформингом, позволил повысить временное сопротивление конструкционных легированных сталей до 2800-3300МПа при  $\delta = 5-7\%$ . Показатели пластичности и ударной вязкости получались не ниже, а в некоторых случаях даже выше, чем после обычной термообработки, обеспечивающей  $\sigma_B = 1800-2200\text{МПа}$ .



структуры деформированного аустенита Холодной деформацией нельзя сильно упрочнить сталь с мартенситной структурой, так как мартенсит, содержащий углерод, хрупок и не поддается большим обжатиям. Аустенит же при температурах ниже температуры начала рекристаллизации можно деформировать с большими обжатиями, при которых сильно возрастает общая плотность дислокаций.

При мартенситном превращении соседи любого атома в аустените остаются соседями этого же атома в мартенсите. Поэтому дислокации при  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении по мартенситному механизму не исчезают, а «передаются» от исходной фазы к новой, т. е. мартенсит наследует субструктуру деформированного аустенита. Очень высокая плотность дислокаций в мартенсите, закрепленных атомами углерода и карбидными выделениями, обуславливает получение рекордных значений прочности после НТМО.

Измельченностью кристаллов мартенсита объясняется приемлемый уровень показателей пластичности стали, находящейся в высокопрочном состоянии.

НТМО применима только к легированным сталям, обладающим значительной устойчивостью переохлажденного аустенита.

Внедрение НТМО в производство сильно затруднено необходимостью использования мощного оборудования для обработки давлением, так как для получения высокой прочности сталь должна подвергаться большим обжатиям (не менее 50%) при таких температурах, при которых сопротивление деформированию очень высокое.

Другой существенный недостаток НТМО - невысокая сопротивляемость хрупкому разрушению сильно упрочненной стали.

### **5.1.2. Высокотемпературная термомеханическая обработка (ВТМО)**

При ВТМО аустенит деформируют в области его термодинамической стабильности и затем проводят закалку на мартенсит (см, рис. 128). После закалки следует низкий отпуск.

Основная цель обычной термообработки с деформационного (прокатного, ковочного) нагрева - исключить специальный нагрев под закалку и благодаря этому получить экономический эффект. Главная же цель ВТМО - повышение механических свойств стали. Увеличивая прочность при ВТМО, можно сохранить неизменными показатели пластичности, например относительное сужение. По сравнению же с обычной закалкой и отпуском при оди-



наковой прочности ВТМО позволяет получить более высокие показатели пластичности.

При ВТМО машиностроительных углеродистых, низко- и среднелегированных сталей достигается следующий уровень механических свойств: ( $\sigma_B=2200-2600\text{МПа}$ ;  $\sigma_{0,2} = 1900-2200\text{МПа}$ ;  $\delta = 7-8\%$ ;  $\psi=25-40\%$ ).

После ВТМО прочностные свойства ниже, а показатели пластичности выше, чем после НТМО.

Повысить временное сопротивление до 2200МПа не сложно и без ВТМО, увеличив содержание углерода в стали и проводя обычную закалку с низким отпуском. Но после обычной термообработки такая сталь будет характеризоваться очень высокой склонностью к хрупкому разрушению, большой чувствительностью к острым надрезам на поверхности изделий. Усталостные трещины в такой стали будут быстро распространяться из-за локализации напряжений у вершины трещины и приводить к внезапному хрупкому разрушению при напряжениях меньше предела текучести. Сталь с высокими значениями временного сопротивления и предела текучести, но низкой сопротивляемостью распространению трещины невозможно использовать в высоконагруженных конструкциях.

Важнейшее преимущество высокотемпературной термомеханической обработки - это ее замечательная способность одновременно повышать и показатели прочности и сопротивляемость распространению трещины (вязкость разрушения).

Наилучший комплекс механических свойств стали после ВТМО достигается, когда мартенсит образуется из аустенита с хорошо развитой полигонизованной структурой. В таком аустените получают значительно мельче пакеты и кристаллы мартенсита. Размер многих мелких кристаллов мартенсита не выходит за пределы размеров субзерен аустенита. Мартенситные кристаллы наследуют дислокационные субграницы горячедеформированного аустенита. Эти и другие особенности структуры сталей, низкоотпущенных после ВТМО, обуславливают получение указанного выше комплекса механических свойств.

Режим ВТМО выбирают так, чтобы к началу мартенситного превращения аустенит имел развитую полигонизованную структуру. Степень горячей деформации при ВТМО не должна быть слишком большой, иначе развивается рекристаллизация, снижающая упрочнение.

После окончания деформирования углеродистых и низколегированных сталей необходима немедленная закалка, чтобы



предотвратить статическую рекристаллизацию и сохранить полигонизованную структуру к началу мартенситного превращения.

М. Л. Бернштейн и А. Г. Рахштадт обнаружили интересное явление наследования упрочнения от ВТМО при повторной термической обработке. Оказалось, что упрочнение от ВТМО сохраняется, если сталь перезакалить с кратковременной выдержкой при температуре нагрева под закалку или если упрочненную ВТМО сталь вначале подвергнуть высокому отпуску, а затем перезакалить. Структура, созданная при горячей деформации аустенита, один раз наследовалась при  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении во время ВТМО, в определенной мере сохранялась при высоком отпуске и еще дважды наследовалась во время перезакалки при  $\alpha \rightarrow \gamma$ - и  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращениях. «Передачу» дислокаций от  $\alpha$ - к  $\gamma$ -фазе легко представить, если принять сдвиговый механизм  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения. Короткая выдержка при повторной закалке предотвращает развитие рекристаллизации аустенита, которая уничтожила бы полигонизованную структуру и упрочнение от предшествующей ВТМО.

ВТМО, несмотря на менее сильное упрочнение, имеет неоспоримые преимущества перед НТМО. К ним относятся одновременное повышение прочности и вязкости разрушения, высокая технологичность (для деформирования не требуется специализированного мощного оборудования), применимость не только к легированным сталям с повышенной устойчивостью переохлажденного аустенита, но и к углеродистым и низколегированным сталям.



## ТЕМА 6. ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

### 6.1. Закономерности изменения состава и структуры при химико-термической обработке

Химико-термическая обработка - это термическая обработка, сочетающая тепловое воздействие с химическим, в результате чего изменяются состав и структура в поверхностных слоях, а иногда и по всему объему изделия.

Для изменения химического состава изделие нагревают в активной среде. Во время выдержки изделие диффузионно обогащается элементами из внешней среды. Кроме того, химико-термическую обработку можно использовать для диффузионного удаления из изделия примесей, а в отдельных случаях и основных компонентов.

подавляющее большинство промышленных процессов химико-термической обработки включает диффузионное обогащение поверхностных слоев изделий неметаллами или металлами из внешней активной среды, для чего используют газовые, жидкие и твердые среды. Самый известный из этих процессов - цементация (науглероживание стальных изделий в древесном угле при высоких температурах) относится к числу древнейших операций термической обработки, использовавшихся задолго до н. э.

Можно выделить три одновременно идущих процесса, обеспечивающих обогащение изделия элементами из внешней среды.

Первый процесс - образование химического элемента в активированном атомарном состоянии (*in statu nascendi*) в результате разнообразных химических реакций, а также в результате испарения. В отдельных случаях, например, при поступлении атомов металла непосредственно из расплава, эта стадия отсутствует.

Второй процесс - адсорбция атомов поверхностью изделия. Адсорбционный процесс может включать простую физическую адсорбцию, при которой моно- или полиатомный адсорбционный слой на всей поверхности изделия или в ее активных участках образуется благодаря действию вандер-ваальсовых сил притяжения. Одновременно возможна и химическая адсорбция (хемосорбция) с возникновением сильных химических связей между адсорбируемыми атомами и атомами металлической поверхности. Адсорбция - всегда экзотермический процесс, приводящий к уменьшению энергии Гиббса.

Третий процесс при химико-термической обработке - диф-



фузия адсорбированных атомов от поверхности в глубь изделия. Адсорбция протекает очень быстро, а диффузия идет медленно. Так как глубина зоны измененного состава (диффузионной зоны) и распределение концентрации внутри нее зависят главным образом от развития диффузии, то при анализе химико-термической обработки основное внимание уделяется закономерностям диффузии.

#### *Образование однофазной диффузионной зоны*

Рассмотрим процесс диффузионного проникновения элемента с поверхности в глубь изделия. В любой точке диффузионной зоны на расстоянии  $x$  от поверхности изделия концентрация раствора  $C$  изменяется во времени  $\tau$  в соответствии со вторым законом Фика:

$$\partial C / \partial \tau = D \partial^2 C / \partial x^2 \quad (19)$$

Здесь и ниже для упрощения принимаем, что коэффициент диффузии  $D$  не зависит от концентрации.

Уравнение диффузии решают, выбрав определенные граничные условия. В нашем случае можно использовать решение для диффузии в полубесконечное пространство с постоянной концентрацией на поверхности (рис. 63). В точке на расстоянии  $x$  от поверхности изделия концентрация  $C(x, \tau)$  зависит от концентрации на этой поверхности  $C_n$ , исходной концентрации в объеме  $C_0$ , коэффициента диффузии  $D$  и времени выдержки  $\tau$  от начала процесса:

$$C(x, \tau) = C_n - (C_n - C_0) \operatorname{erf}(x/2 \sqrt{D\tau}) \quad (20)$$

При диффузии в чистый металл  $C_0=0$  и

$$C(x, \tau) = C_n [1 - \operatorname{erf}(x/2 \sqrt{D\tau})] \quad (21)$$

Величину  $\operatorname{erf}(z)$ , называемую функцией ошибок, находят по справочной таблице.

С увеличением времени выдержки диффузионная зона расширяется, а содержание диффундирующего элемента в ней возрастает (см. рис. 63), Площадь под кривой распределения концентрации элемента по сечению изделия характеризует общее количество элемента в диффузионной зоне при данном времени выдержки.

Если в качестве показателя глубины проникновения диффундирующего элемента выбрать расстояние  $x$  от поверхности до точки с любой заданной концентрацией, то из уравнения (21)

следует, что  $x/2 \sqrt{D\tau} = \operatorname{const}$ , откуда

$$x = K \sqrt{D\tau} \quad (22)$$

где  $K$  - константа.

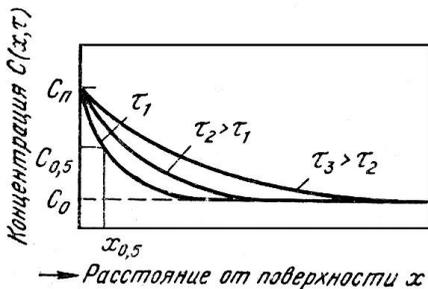


Рис. 63. Распределение концентрации в однофазной зоне диффузионного обогащения в разные моменты времени при постоянной концентрации на поверхности  $C_n$

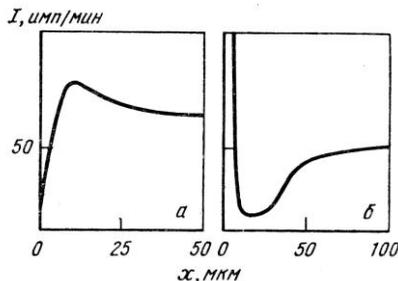


Рис. 64. Распределение углерода (по результатам радиометрического анализа) после диффузионного насыщения стали с 0,14% С кремнием (а) и хромом (б) при 950°C (Г. В. Шербединский, В. И. Шайдуров)

Таким образом, глубина диффузионной зоны изменяется пропорционально корню квадратному из времени выдержки при постоянной температуре. Чтобы увеличить глубину диффузионной зоны, например, втрое, время выдержки следует увеличить в девять раз.

В реальных процессах химико-термической обработки параболический закон роста диффузионной зоны, описываемый формулой (22), может нарушаться из-за непостоянства концентрации на поверхности изделия (например, при большой активности окружающей среды концентрация  $C_n$  может возрастать).

Зависимость глубины однофазной диффузионной зоны от температуры, как показывают опыты, является экспоненциальной или близкой к экспоненциальной. Этого и следовало ожидать, учитывая, что коэффициент диффузии, входящий в формулу (22), сам экспоненциально растет с повышением температуры.

Рассмотренные выше простые закономерности образования диффузионной зоны относятся к двухкомпонентному твердому раствору. Закономерности формирования диффузионной зоны в многокомпонентном растворе значительно сложнее, так как изменение концентрации одного элемента влияет на термодинамическую активность других элементов и на их распределение. Например, при силицировании - диффузионном насыщении стали



кремнием - активность углерода вблизи поверхности изделия, где кремния больше, повышена и углерод как бы оттесняется от поверхности (рис. 64, а). При диффузионном хромировании картина прямо противоположная. Хром понижает активность углерода в аустените и в приповерхностных слоях, где хрома больше, концентрация углерода повышена, а прилегающий более глубокий слой обеднен углеродом (рис. 64, б). Такое необычное на первый взгляд перераспределение углерода (восходящая диффузия) в обоих случаях идет в сторону уменьшения градиента его активности. В общем при насыщении стали карбидообразующими элементами, снижающими активность углерода, можно ожидать обогащения углеродом приповерхностного слоя и обеднения им следующего слоя, а при насыщении некарбидообразующими элементами, повышающими активность углерода, следует ожидать оттеснения его от поверхности.

## 6.2. Разновидности химико-термической обработки

В промышленности применяют множество способов химико-термической обработки, различающихся диффундирующими элементами, типом и составом внешней среды, химизмом процессов в ней, техникой исполнения и другими признаками.

В зависимости от агрегатного состояния внешней среды, в которую помещают обрабатываемое изделие, различают химико-термическую обработку в твердой, жидкой и газовой средах.

Атомы диффундирующего элемента поступают из твердого вещества в местах прямого контакта его с поверхностью изделия. Этот процесс малоэффективен, и применяют его редко. Обычно твердую среду используют для создания активной газовой или паровой фазы, из которой атомы поступают в изделие. Например, при цементации в твердом карбюризаторе (древесном угле) атомы углерода, диффундирующие в сталь, образуются из оксида углерода ( $2CO \rightarrow C + CO_2$ ), а древесный уголь необходим лишь для образования газовой фазы. Другой пример - диффузионное хромирование в «твердой» среде, когда изделие упаковано с порошком хрома или феррохрома. При нагреве хром испаряется и его атомы поступают в изделие главным образом из паровой фазы, а не в местах прямого контакта порошка с поверхностью изделия.

При химико-термической обработке в жидкой среде атомы элемента, диффундирующего в изделие, образуются в результате химических реакций в расплавленной соли (например, в NaCN при



цианировании стали) или поступают непосредственно из расплавленного металла (например, из расплава алюминия при диффузионном алюминировании стали).

При химико-термической обработке в газовой среде диффундирующий элемент образуется в результате реакций диссоциации ( $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ ), диспропорционирования ( $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ ), обмена ( $\text{CrCl}_2 + \text{Fe} \rightarrow \text{Cr} + \text{FeCl}_2$ ) и восстановления ( $\text{VCl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{V} + 2\text{HCl}$ ).

Газовая среда и активная газовая фаза, образующаяся при нагреве изделий в твердой среде, в промышленных процессах служат самыми распространенными поставщиками атомов элементов, которыми обогащаются поверхностные слои изделия.

Для химико-термической обработки наиболее удобна чисто газовая среда: ее состав легко регулировать, она быстро прогревается до заданной температуры, позволяет полностью механизировать и автоматизировать процесс химико-термической обработки и сразу проводить закалку (без повторного нагрева).

Приведенные примеры показывают, что классификация методов химико-термической обработки по агрегатному состоянию среды, в которую помещено изделие, не всегда согласуется с физико-химической сущностью процесса обработки.

Основываясь на физико-химической характеристике активной фазы, поставляющей диффундирующий элемент, Г. Н. Дубинин предложил следующую классификацию методов химико-термической обработки: насыщение из твердой фазы, насыщение из паровой фазы, насыщение из газовой фазы и насыщение из жидкой фазы. Согласно этой классификации цементацию стали в твердом карбюризаторе следует относить к методу насыщения из газовой фазы, а диффузионное хромирование в порошке хрома - к методу насыщения из паровой фазы.

По характеру изменения химического состава обрабатываемого изделия все разновидности химико-термической обработки можно разделить на три группы: диффузионное насыщение неметаллами, диффузионное насыщение металлами и диффузионное удаление элементов. Эти группы включают разнообразные промышленные процессы химико-термической обработки.

Каждый процесс химико-термической обработки может осуществляться разными методами (насыщением из газовой, паровой, жидкой или твердой фазы) и в самом разнообразном техническом исполнении (например, с получением активной газовой фазы в рабочем пространстве печи или в отдельном генераторе).

Ниже в качестве примеров кратко рассмотрены некоторые типичные разновидности хими-



примеры относятся главным образом к сталям, так как химико-термическую обработку чугунов и цветных металлов и сплавов в промышленности применяют несравненно реже.

### 6.2.1. Диффузионное насыщение неметаллами

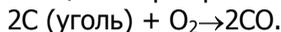
Поверхностное насыщение стали углеродом и азотом или совместно этими элементами - наиболее широко используемые процессы химико-термической обработки.

Углерод и азот растворяются в железе по способу внедрения и поэтому могут быстро диффундировать на значительную глубину. Активные среды, содержащие эти элементы, дешевы, а фазы, образующиеся с участием углерода и азота в процессе насыщения или при последующей термообработке, резко изменяют механические и физико-химические свойства стали.

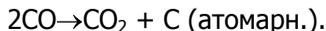
#### Науглероживание (цементация)

Цементации подвергают изделия из сталей с низким содержанием углерода (обычно до 0,25%).

При цементации в твердом карбюризаторе изделия укладывают в ящики, куда засыпают древесный уголь, смешанный с 20-25%  $\text{BaCO}_3$ . При нагреве углерод древесного угля, соединяясь с кислородом воздуха, находящегося в цементационном ящике между частицами карбюризатора, образует оксид углерода:



В контакте с железом оксид углерода дает атомарный углерод:



Этот активный углерод (*in statu nascendi*) поглощается аустенитом и диффундирует в глубь изделия.

Добавка  $\text{BaCO}_3$  сильно интенсифицирует процесс цементации, поставляя дополнительное количество оксида углерода и соответственно активного углерода:



Для газовой цементации в качестве карбюризатора используют природный газ (состоит в основном из  $\text{CH}_4$ ), контролируемые атмосферы, получаемые в специальных генераторах, а также жидкие углеводороды (керосин, бензол и др.), каплями подаваемые в герметичное рабочее пространство печи, где они образуют активную газовую фазу.

Основной поставщик углерода в газообразных карбюризаторах метан:  $\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$ .

В искусственно полученной контролируемой атмосфере та-



ким поставщиком является оксид углерода.

В зависимости от состава газовой смеси и состава стали атмосфера в печи может быть науглероживающей, обезуглероживающей и нейтральной. В последнем случае концентрация углерода в стали является равновесной для данного состава газовой смеси, и такую концентрацию (а более строго - соответствующую термодинамическую активность углерода) называют углеродным потенциалом данной атмосферы. Если концентрация углерода в стали ниже той, которая соответствует равновесию с атмосферой, то будет происходить науглероживание.

Газовая цементация - основной процесс при массовом производстве, а цементацию в твердом карбюризаторе используют в мелкосерийном производстве.

Глубина цементации в зависимости от назначения изделия и состава стали обычно находится в пределах 0,5- 2,0 мм.

Цементацию проводят при 910-930°C, а иногда для ускорения при 1000-1050°C. С повышением температуры уменьшается время достижения заданной глубины цементации. Так, при газовой цементации науглероженный слой толщиной 1,0-1,3 мм получают при 920°C за 15 ч, а при 1000°C - за 8 ч. Чтобы предотвратить сильный перегрев (рост аустенитного зерна), высокотемпературной цементации подвергают наследственно мелкозернистые стали.

Концентрация углерода в поверхностном слое изделия обычно составляет 0,8-1,0% и не достигает предела растворимости при температуре цементации. Следовательно, сетка Fe<sub>3</sub>C при температуре цементации не образуется, и поверхностный слой, как и сердцевина, находится в аустенитном состоянии. После медленного охлаждения цементованный слой с переменной концентрацией углерода состоит из феррита и цементита и характеризуется гаммой структур, типичных для заэвтектоидной, эвтектоидной и доэвтектоидной стали.

Цементация является промежуточной операцией, цель которой - обогащение поверхностного слоя углеродом. Требуемое упрочнение поверхностного слоя изделия достигается закалкой после цементации. Закалка должна не только упрочнить поверхностный слой, но и исправить структуру перегрева, возникающую из-за многочасовой выдержки стали при температуре цементации.

После цементации в твердом карбюризаторе ответственные изделия подвергают двойной закалке, так как содержание углерода в сердцевине и на поверхности изделия разное, а



оптимальная температура нагрева под закалку зависит от содержания углерода в стали (см. рис. 89).

Первую закалку проводят с нагревом до 850-900°C (выше точки  $A_3$  сердцевины изделия), чтобы произошла полная перекристаллизация с измельчением аустенитного зерна в доэвтектоидной стали. В углеродистой стали из-за малой глубины прокаливаемости сердцевина изделия после первой заковки состоит из феррита и перлита. Вместо первой заковки к углеродистой стали можно применять нормализацию. В прокаливающейся насквозь легированной стали сердцевина изделия состоит из низкоуглеродистого мартенсита. Такая структура обеспечивает повышенную прочность и достаточную вязкость сердцевины.

После первой заковки цементованный слой оказывается перегретым и содержащим повышенное количество остаточного аустенита. Поэтому применяют вторую закалку с температуры 700-780°C, оптимальной для заэвтектоидных сталей. После второй заковки поверхностный слой состоит из мелкоигльчатого высокоуглеродистого мартенсита и глобулярных включений вторичного карбида.

При газовой цементации чаще всего применяют одну закалку с цементационного нагрева после подстуживания изделия до 840-860°C. После заковки цементованные изделия всегда нагревают до 160-180°C для уменьшения закалочных напряжений.

Цементацию широко применяют в машиностроении для повышения твердости и износостойкости изделий с сохранением высокой вязкости их сердцевины. Удельный объем закаленного науглероженного слоя больше, чем сердцевины, и поэтому в нем возникают значительные сжимающие напряжения. Остаточные напряжения сжатия в поверхностном слое, достигающие 400-500МПа, повышают предел выносливости изделия.

Низкое содержание углерода (0,08-0,25%) обеспечивает высокую вязкость сердцевины. Цементации подвергают качественные стали 08, 10, 15 и 20 и легированные стали 12ХНЗА, 18ХГТ и др. Основное назначение легирования здесь - повышение прокаливаемости и соответственно механических свойств сердцевины изделий из цементуемой стали.

#### Азотирование

Азотирование стальных изделий проводят в аммиаке, который при нагреве диссоциирует, поставляя активный атомарный азот:  $2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{N} + 6\text{H}$ .

В системе Fe-N при температурах азотирования могут образовываться следующие фазы (рис. 65):  $\alpha$ -раствор азота в



железе (азотистый феррит),  $\gamma$ -раствор азота в железе (азотистый аустенит), промежуточная  $\gamma'$ -фаза переменного состава с г. ц. решеткой (ей приписывают формулу  $\text{Fe}_4\text{N}$ ) и промежуточная  $\varepsilon$ -фаза с г. п. решеткой и широкой областью гомогенности (от 8,1 до 11,1% N при комнатной температуре).

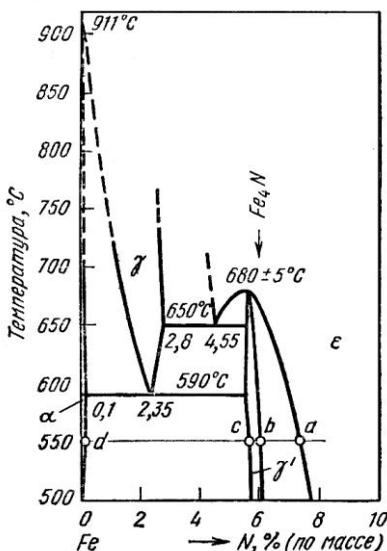


Рис. 65. Диаграмма состояния системы Fe-N

Если азотирование вести при температуре 550°C, которая ниже эвтектоидной (590°C), то вначале образуется  $\alpha$ -раствор, затем  $\gamma'$ -фаза и, наконец,  $\varepsilon$ -фаза. С удалением от поверхности при азотировании железа должно наблюдаться следующее чередование слоев:  $\varepsilon \rightarrow \gamma' \rightarrow \alpha$ .

При понижении температуры области  $\alpha$ -раствора и особенно  $\varepsilon$ -фазы на диаграмме состояния сужаются (см. рис. 65), и поэтому при медленном охлаждении с температуры азотирования в  $\alpha$ - и  $\varepsilon$ -слоях должны появиться вторичные выделения  $\gamma'$ . С удалением от поверхности при комнатной температуре слои чередуются в следующем порядке:  $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + \gamma'_{\text{вт.}} \rightarrow \gamma' \rightarrow \alpha + \gamma' \rightarrow \alpha$ .

На границах слоев  $\varepsilon + \gamma'_{\text{вт.}} / \gamma'$  и  $\gamma' / \alpha + \gamma'_{\text{вт.}}$  при комнатной температуре (соответствующие границы при температуре азотирования  $\varepsilon / \gamma'$  и  $\gamma' / \alpha$ ) концентрация азота меняется скачкообразно. Эти скачки соответствуют отрезкам  $ab$  и  $cd$  на диаграмме состояния (см. рис. 65). Граница слоев  $\varepsilon / \varepsilon + \gamma'_{\text{вт.}}$  соответствует границе между фазовыми областями  $\varepsilon$  и  $\varepsilon + \gamma'$  на диаграмме состояния (8,1% N при комнатной температуре). Скачка концентрации азота на границе слоев  $\varepsilon / \varepsilon + \gamma'_{\text{вт.}}$  не должно быть.

При температуре азотирования 600°C с удалением от поверхности изделия должно наблюдаться чередование слоев  $\varepsilon \rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ . При медленном охлаждении аустенит распадается при температурах ниже 590°C, давая эвтектоидную смесь  $\alpha + \gamma'$ , а в  $\alpha$ - и  $\varepsilon$ -слоях появляются вторичные выделения  $\gamma'$ -фазы. При комнатной температуре после медленного охлаждения должно быть следующее чередование слоев от поверхности в глубь из-



деляя:  $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + \gamma'_{\text{вт}} \rightarrow \gamma' \rightarrow \text{эвтектоид } (\alpha + \gamma') \rightarrow \alpha + \gamma'_{\text{вт}} \rightarrow \alpha$ .

В легированных сталях азот образует с алюминием, хромом, молибденом и другими элементами нитриды в очень дисперсной форме, вследствие чего азотированный слой приобретает твердость, намного превышающую твердость цементованных сталей.

Образование азотированного слоя сопровождается увеличением удельного объема, и у поверхности возникают остаточные сжимающие напряжения (до 800 МПа). Остаточные напряжения сжатия повышают предел выносливости азотированных изделий.

Тонкий слой  $\varepsilon$ -фазы (0,01-0,03 мм) хорошо защищает сталь от коррозии во влажной атмосфере и других средах. Азотированием повышают твердость, износостойкость, предел выносливости, а также коррозионную стойкость сталей.

Азотирование с целью повысить твердость и износостойкость применяют к деталям из сталей типа 38Х2МЮА. Перед азотированием изделие подвергают закалке и высокому отпуску для повышения прочности и вязкости сердцевины. Азотирование проводят при 500-520°C. Из-за низкой температуры и, следовательно, низкой подвижности атомов азота процесс длительный (24-90 ч). Толщина азотированного слоя составляет 0,3-0,6 мм. Можно сократить продолжительность азотирования, повышая температуру, но при этом сильно падает твердость из-за коагуляции нитридов легирующих элементов. Длительный процесс азотирования для повышения твердости и износостойкости целесообразно применять только к изделиям ответственного назначения.

Ускорение азотирования достигают, используя тлеющий разряд между анодом и деталью - катодом (деталь бомбардируют ионами азота, образовавшимися в плазме разряда).

Для повышения коррозионной стойкости азотируют детали из разных сталей (главным образом, из углеродистых). Так как большая твердость здесь не требуется, то температуру процесса выбирают высокой (600-700°C); продолжительность такого процесса от 15 мин до 10 ч.

Некоторое применение нашло азотирование деталей из высокопрочных чугунов и титановых сплавов.

#### Цианирование и нитроцементация

Насыщение поверхности изделий одновременно углеродом и азотом в расплавленной цианистой соли называют цианированием, а в газовой среде - нитроцементацией. Соотношение углерода и азота в диффузионной зоне можно регулировать, изменяя состав среды и температуру процесса.



Цианирование сталей проводят в ванне, содержащей  $\text{NaCN}$ , при  $820\text{--}960^\circ\text{C}$  в течение 30–90 мин. При окислении цианистого натрия образуются атомарный азот и оксид углерода.

Преимущества цианирования по сравнению с цементацией - значительно меньшая продолжительность процесса и более высокая износостойкость и коррозионная стойкость (благодаря азоту в поверхностном слое). Недостаток процесса - использование ядовитых цианистых солей.

Нитроцементацию сталей, называемую также газовым цианированием, проводят при  $850\text{--}870^\circ\text{C}$  в течение 2–10 ч в среде, содержащей аммиак и науглероживающий газ. По сравнению с газовой цементацией нитроцементация имеет следующие преимущества: ниже температура процесса и, следовательно, меньше рост зерна, выше износостойкость, меньше коробление деталей.

### 6.2.2. Диффузионное насыщение металлами

Металлы растворяются в железе и других металлах по способу замещения и поэтому медленнее, чем неметаллы, диффундируют в изделие. Как правило, диффузионное насыщение металлами проводят при более высоких температурах, чем насыщение неметаллами. Типичные примеры - алитирование и хромирование.

Алитирование применяют для повышения окалинностойкости сталей и режущих инструментов. Алитируют также литые лопатки газотурбинных двигателей из жаропрочных никелевых сплавов. При нагреве алитированного изделия в окислительной среде на его поверхности образуется тонкая и прочная пленка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , предохраняющая изделия от дальнейшего окисления. Глубина алитирования в зависимости от метода и режима составляет 0,2–0,8 мм.

Наибольшее распространение получило алитирование стальных изделий в порошках с насыщением из газовой фазы. Порошкообразная смесь состоит из ферроалюминия, хлористого аммония и окиси алюминия. В присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  образуется газообразный хлорид алюминия  $\text{AlCl}_3$ , являющийся поставщиком активных атомов алюминия. Окись алюминия предотвращает спекание частиц ферроалюминия. Алитирование проводят при  $950\text{--}1050^\circ\text{C}$  в течение 3–12 ч.

Диффузионное хромирование позволяет повысить коррозионную стойкость, окалинностойкость и износостойкость стальных деталей.

Наибольшее применение получило хромирование в порош-



кообразных смесях феррохрома (или хрома), хлористого аммония и оксида алюминия при 1000-1050°C с выдержкой 6-12 ч. Образующийся газообразный хлорид  $\text{CrCl}_2$  является поставщиком активных атомов хрома. Используют также хромирование в вакууме при 1000- 1050°C в течение нескольких часов с насыщением из паровой фазы, которая получается при испарении порошка хрома.

Для повышения коррозионной стойкости и окалиностойкости поверхностный слой должен иметь структуру пластичного твердого раствора хрома в  $\alpha$ -железе. Если одна из целей хромирования - повышение твердости, то в поверхностном слое должны образоваться карбиды хрома ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ). Для этого выбирают сталь, содержащую более 0,4% С. Толщина хромированного слоя обычно не превышает 0,2 мм.

Процессы химико-термической обработки благодаря неисчерпаемому разнообразию химически активных сред и богатым возможностям изменения свойств поверхностных слоев и всего объема изделий широко используют в промышленности. Они быстро развиваются, завоевывая новые области применения.