

ПОЛИМОРФИЗМ И ОСОБЕННОСТИ РАСПАДА ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО АУСТЕНИТА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ БЕЙНИТА

А.М. Паршин, Е.З. Степанов, И.В. Теплухина

1. Явление полиморфизма металлов

Для рассмотрения особенностей распада переохлажденного аустенита при формировании бейнитного превращения, т.е. превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ в промежуточном интервале температур, необходимо проанализировать некоторые специфические аспекты полиморфизма.

Многие металлы и сплавы способны кристаллизоваться в нескольких модификациях, обратимо переходящих одна в другую. При этом переход одной модификации в другую совершается без изменения металлом или сплавом агрегатного состояния (например, железо в твёрдом состоянии может находиться в виде альфа-или гамма-модификации, т.е. в виде феррита и аустенита при соответствующем легировании). Известно, что эта способность металлов и сплавов находиться в двух и более модификациях получила название полиморфизма*.

Каждая модификация полиморфного вещества отличается одна от другой своим кристаллическим строением (пространственной решеткой), механическими и физическими свойствами.

Явление полиморфизма металлов впервые было установлено при изучении железа. Согласно проф. А.С.Завьялову [1], честь открытия полиморфных превращений в металлах принадлежит знаменитому русскому ученому Д.К.Чернову [2], который впервые установил для стали критические точки: нагрев выше этих точек сопровождается резким изменением свойств стали.

Впоследствии Осмонд, весьма обстоятельно изучивший это явление, пришёл к выводу, что железо относится к категории особенных металлов. Это и послужило поводом для введения понятия о полиморфных металлах. Но Осмонд располагал для изучения лишь относительно чистым техническим железом и весьма ограниченными экспериментальными возможностями.

Однако полученные им результаты оказались достаточными для того, чтобы и последующие исследователи, изучавшие другие, тоже лишь весьма относительно чистые металлы, начали приписывать им свойство кристаллизоваться в нескольких структурах, якобы даже в случае отсутствия в них примесей.

В результате большое количество изучавшихся металлов было отнесено к числу полиморфных. Так, в технической литературе приводились доказательства полиморфизма лития, натрия, бериллия, стронция, бария, меди, свинца.

* Полиморфизм наблюдается и у жидких кристаллов.

Однако при последующих, более точных, исследованиях перечисленных элементов, при малом содержании в них примесей, была установлена ошибочность этих результатов, и утверждение о полиморфизме как о свойстве этих металлов, присущем им даже при отсутствии в них примесей, было опровергнуто. Более того, за последние годы опровергнуто и широко признанное утверждение о полиморфизме чистых алюминия, висмута и кадмия. На первый взгляд может показаться весьма сомнительным, что незначительные количества примесей, содержащиеся в металлах, могли вызвать в них полиморфные превращения [1]. Однако, при наличии малого количества примесей в металле даже незначительное их изменение уже резко влияет на температуру превращения и на устойчивость той или иной модификации. Поэтому вполне возможно, что весьма незначительные количества примесей, особенно в сочетании с атмосферным давлением, могут обуславливать полиморфизм металлов. В этом отношении особенно сильно влияние металлоидов, с которыми металлы могут образовывать твердые растворы внедрения (C, N, H), поскольку в твердых растворах внедрения даже при малом содержании примесей могут иметь место весьма значительные искажения пространственной решетки.

Перестройка кристаллической решетки при полиморфном переходе сводится к смещениям атомов, изменению типа упаковки, к повороту некоторых структурных группировок в разных модификациях.

Каждая модификация устойчива в определенной области температур, давления, а также и других внешних условий. Поэтому фазовые диаграммы однозначно определяют области устойчивости полиморфных модификаций.

Переход менее стабильной модификации в более стабильную связан с преодолением энергетического барьера, который может быть значительным, и тогда превращение происходит постепенно, т.е. путем зарождения и последующего роста областей новой фазы. Барьер преодолевается за счет тепловых флуктуаций: если вероятность флуктуаций мала, то менее устойчивая фаза может длительное время существовать в метастабильном состоянии.

В других случаях, при малой величине энергетического барьера или его отсутствии, различные модификации легко переходят друг в друга при изменении температуры и др. (например, путем сдвига решетки).

Поскольку превращение происходит через стадию существования исходной и образующихся фаз, между фазами возникает упругое взаимодействие, влияющее на развитие превращения. Это взаимодействие особо проявляется при мартенситных (бездиффузионных) превращениях. Зарождение мартенситных кристаллов происходит с большой скоростью и может почти не требовать тепловых флуктуаций. Следует также отметить, что мартенситное превращение (часто в сочетании с диффузионным перераспределением компонентов) составляет основу многочисленных структурных превращений.

Не рассматривая здесь более подробно явление полиморфизма металлов и сплавов, отметим лишь, что оно играет важнейшую роль в их термической обработке. Вся термическая обработка сплавов железа (всевозможных

сталей и чугунов) базируется на использовании этого явления.

Все линии диаграммы железо – углерод, относящиеся к твердому состоянию, обусловлены полиморфизмом железа и различной растворимостью углерода в его модификациях. Следует отметить, что в бинарной системе Fe–C при содержании углерода до точки S полиморфное превращение происходит в интервале температур, т.е. имеется двухфазная область (область между кривыми GMP и GOS, доэвтектонидные стали). При содержании углерода более 0,8% (линия SK диаграммы, заэвтектонидные стали и чугуны) полиморфное превращение $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ происходит уже только при постоянной температуре.

В бинарных системах Fe–Ni и Fe–Mn с увеличением никеля и марганца (элементы замещения) сначала возникают только двухфазные области, а при довольно высоком содержании никеля сплавы приобретают чисто аустенитное строение.

2. Бейнитное превращение

Известно, что в высокотемпературной кристаллической модификации углеродистых сталей – аустените – может быть растворено до 2,14% углерода [5]. С понижением температуры растворимость углерода в аустените резко снижается и при температуре 727°C составляет 0,8%. В феррите, в сравнении с аустенитом, максимальная растворимость углерода ничтожно мала и составляет при температуре 727°C, по разным сведениям, от 0,02 до 0,04% (точка P равновесной диаграммы Fe–C). С понижением температуры растворимость углерода в феррите снижается и при 0°C составляет 0,008% или даже менее этого количества, т.е. углерод практически не растворим в низкотемпературной модификации железа.

Таким образом, максимальная растворимость углерода в аустените примерно на два порядка выше, нежели в феррите. Следовательно, при охлаждении фаза с большой растворимостью углерода должна превратиться в фазу с минимальной растворимостью. Это значит, что диффузионное полиморфное превращение аустенита в феррит определяется и сдерживается углеродом, ибо только при выделении его в виде карбида Fe_3C (для простоты берём эвтектонидную углеродистую сталь) возможен этот процесс полиморфного превращения.

Необходимо также учесть, что само полиморфное превращение не происходит «мгновенно», а этому диффузионному процессу требуется определённое время, непрерывно увеличивающееся с понижением температуры. Следовательно, протекание ранних стадий распада в переохлажденном аустените требует определённого времени не только для зарождения сегрегатов при формировании карбида Fe_3C , но и при зарождении областей, подготавливающих к полиморфному превращению $\gamma \rightleftharpoons \alpha$.

Обобщение и анализ имеющихся сведений о распаде переохлажденного аустенита указывает на первичность выделения углерода в виде карбида в

эвтектоидной стали. В стали же с меньшим содержанием углерода (доэвтектоидные стали) превращению аустенита в феррит также предшествует миграция углерода (двухфазная область).

Протеканию превращения переохлажденного аустенита предшествуют стадии распада, т.е. процессы предвыделения карбида Fe_3C и последующего полиморфного превращения $\gamma \rightleftharpoons \alpha$. Необходимо еще раз указать на наличие не только ранних стадий распада при формировании карбида, но и на протекание их при полиморфном превращении $\gamma \rightleftharpoons \alpha$.

Как установлено ранее [6, 7], физические методы исследования (изменение электросопротивления, внутреннего трения, ферромагнетизм и парамагнетизм, протекание экзо- и эндореакций и др.) наиболее эффективны для обнаружения процессов, имеющих место на ранних стадиях распада, т.е. в инкубационном, латентном периоде.

С учётом изложенной концепции рассмотрим ещё раз диаграмму изотермического превращения аустенита в обычных перлитных сталях (рис.1)[8].

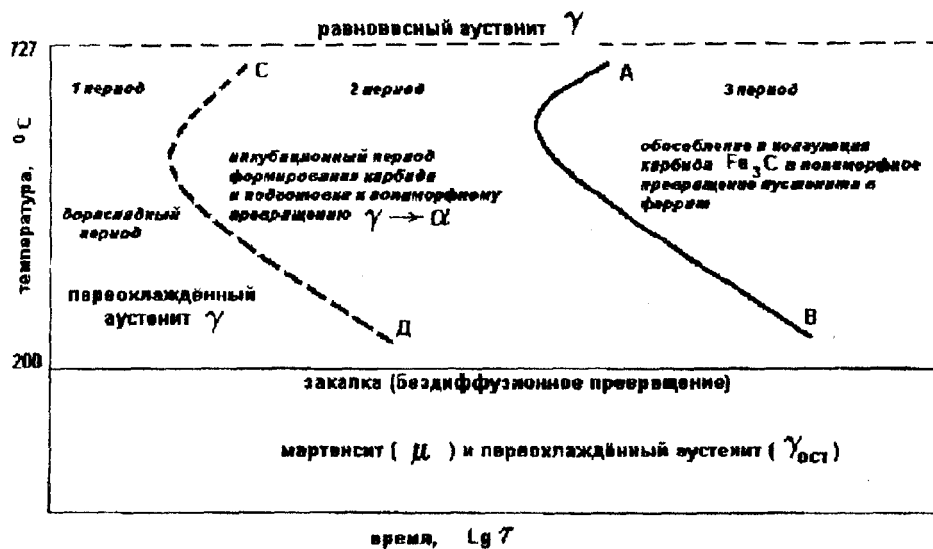


Рис. 1. Схематическая диаграмма структурно-фазовых превращений при изотермическом распаде переохлажденного аустенита эвтектоидной углеродистой стали.

Следует считать, что распаду переохлажденного аустенита должны предшествовать ранние стадии структурных превращений, т.е. наличие, как уже отмечалось, инкубационного периода (2-й период). При высоких температурах (выше изгиба С-образной кривой) процессы инкубационного периода в значительной мере нивелируются, так как довольно высока диффузионная подвижность углерода и легирующих элементов, сильно развито в этих условиях протекание релаксации и др. Поэтому справедливо, что в этом случае больше внимания уделяется карбидам типа Fe_3C (и другим специальным карбидам), их дисперсности, форме и расположению, т.е. количественной стороне процесса.

При температурах ниже изгиба С-образной кривой (в так называемой бейнитной области), когда практически подавлена диффузионная миграция элементов замещения и только протекает диффузия углерода (и азота), распад аустенита на ферритно-цементитную смесь своеобразен. При этом обна-

руживается нехватка времени для завершения диффузионного распада аустенита. Именно в этих условиях весьма развит период предвыделений. В данном случае ранние стадии распада довольно развиты. Кинетика процесса изменяется с дальнейшим понижением температуры, при этом и замедляется диффузия углерода.

Следует учитывать в таком случае не только особенности формирования избыточного карбида Fe_3C в аустенитной матрице, но и своеобразие полиморфного превращения $\gamma \rightleftharpoons \alpha$. В инкубационном периоде при низких температурах сильно развито в переохлажденном аустените расслоение по содержанию углерода [8-10]. Образование концентрационной и размерной неоднородностей приводит к возникновению напряжений, которые в данном случае не могут значительно релаксировать при пониженных температурах. Таким образом, распад переохлажденного аустенита в перлитных сталях (до температур мартенситного превращения) с понижением температуры лимитируется диффузией. Это определяет особенности формирования карбида Fe_3C в аустените и последующего превращения аустенита (по мере обеднения твёрдого раствора) в феррит. Учитывая изложенное, морфология микроструктуры будет различной в зависимости от описанных явлений (рис.2).

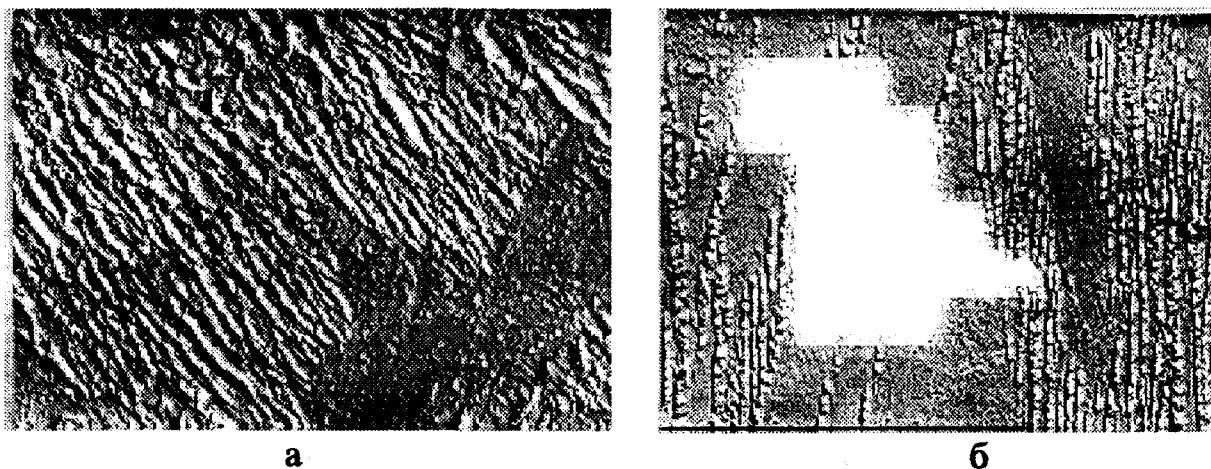


Рис. 2. Вид и характер распределения структурных составляющих при распаде переохлажденного аустенита: а – сталь 34Х3, изотермическое превращение при температуре 450° С, выдержка 1 мин., охлаждение в воде ($\times 10\ 000$); б – сталь 95С2, изотермическое превращение при температуре 300° С, выдержка 20 мин., охлаждение в воде ($\times 10\ 000$).

Неизбежность расслоения по углероду переохлажденного аустенита, что впервые показано А.С.Завьяловым [9], приводит к появлению мест, обогащенных им, а следовательно, и обеднённых (рис. 3). Расслоение по углероду также установлено и в работах [10, 11]. Нами же считается, что обогащение углеродом первично и обусловлено неизбежностью формирования карбида Fe_3C . В таком случае, в значительно обеднённых углеродом местах и возможно в этих условиях мартенситное превращение. Значит, неправомерно утверждать о температуре мартенситного превращения в данной стали. Ибо

даже в стали одной и той же плавки расслоение по углероду неизбежно приводит к интервалу температур начала мартенситного превращения.

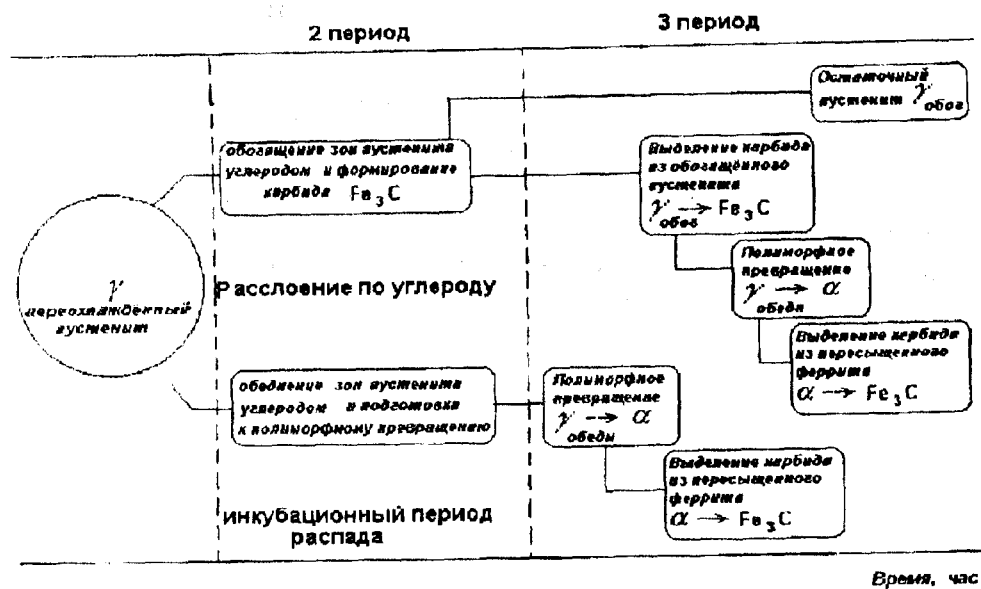


Рис. 3. Структурные превращения в эвтектоидной стали в бейнитном интервале температур.

Факт расслоения по углероду – не только особенность переохлажденного аустенита в перлитных сталях. Этим явлением расслоения объясняются и процессы, происходящие при старении в ферритных нержавеющей сталях. Уже принято считать, что в сталях с 13-18% Cr происходит расслоение по хрому при старении в широком интервале температур [12-14]. По-видимому, расслоение не только по углероду, но и по легирующим элементам замещения неизбежно при любом диффузионном процессе протекания ранних и последующих стадий распада в пересыщенных твёрдых растворах [6, 7].

Мартенсит, возникший при распаде переохлажденного аустенита, «отпускается» [15]. Расслоение по углероду и последующее описанное ранее превращение приводит к тому, что в определённый момент времени в перлитной стали могут одновременно сосуществовать несколько фаз: переохлажденный аустенит различных стадий распада, карбид Fe_3C , новый феррит (с различным содержанием углерода), мартенсит и отпущенный мартенсит. В таком случае принятие термина «нижний бейнит» правомочно, так как оно отражает реальное положение ситуации.

Безусловно, появление мартенсита и его отпуск будет способствовать уменьшению однородности металла, развитию анизотропности. Это при большом развитии процесса будет способствовать локализации деформации и появлению очагов с пониженной сопротивляемостью хрупкому разрушению. Поэтому в ответственных изделиях количество нижнего бейнита (отпущенного мартенсита) допускается не более 10%. Неоднородность перлитной стали сохраняется даже при проведении последующего отпуска.

Кривая начала ранних стадий распада (см. рис.1), безусловно, должна быть подобна кривой с промежуточными максимумами устойчивости пере-

охлажденного аустенита, наблюдаемыми в легированных сталях [5].

Изложенное показывает, что полиморфизм и образование исходного, весьма пересыщенного твёрдого раствора (аустенита) имеет доминирующее влияние на механизм и кинетику распада при различных процессах, контролируемых диффузией. Особое внимание при этом уделяется бейнитному превращению, т.е. превращению переохлажденного аустенита в интервале пониженных температур (ниже минимума устойчивости аустенита и бездиффузионного превращения).

Безусловно, что протекающее полиморфное $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение (после выпадения карбида Fe_3C) будет происходить при различном содержании углерода как в аустените, так и в возникающем при этом феррите. Таким образом, будет возникать феррит, пересыщенный углеродом (черновит), как ранее было определено А.С.Завьяловым [9], а также в стали будет сохраняться нераспавшийся (остаточный) аустенит, стабильный при данных температурно-временных или температурно-силовых условиях.

Изложенное указывает на то, что нужно значительно меньше идеализировать бейнитные структурно-фазовые превращения в обычных углеродистых сталях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Завьялов А.С. Конспект лекций по легированным сталям. – СЗПИ, 1954.
2. Чернов Д.К. Критический обзор статей гг. Лаврова и Калакуцкого о стали и стальных орудиях и собственные Д.К. Чернова по этому же предмету. – Записки Русского Технического Общества, 1868 г.
3. Верма А. Рам, Кришна П. Полиморфизм и политипизм /Пер. с англ.– М., 1969.
4. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. – М., 1971.
5. Гуляев А.П. Металловедение. –М.: Металлургия, 1986.–542с.
6. Паршин А.М. Структура, прочность и пластичность нержавеющей и жаропрочных сталей и сплавов, применяемых в судостроении. –Л.: Судостроение, 1972.–288 с.
7. Паршин А.М. Структурные превращения и радиационное набухание сплавов. //Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. –1980, вып. 14.–С. 20-29.
8. Паршин А.М., Тихонов А.Н., Бондаренко Г.Г., Кириллов Н.Б. Радиационная повреждаемость и свойства сплавов. –СПб.: Политехника, 1995.–302с.
9. Завьялов А.С. Новое в термической обработке стали.–Л.:ЛДНТП, 1966.–36с.
10. Теплухин Г.Н. Закономерности структурообразования в сталях перлитного класса. –Л.: ЛГУ, 1982.–186с.
11. Гудремон Э. Специальные стали/Пер. с нем.–М.:Металлургиздат, 1959.Т.1.–952с.
12. Леванова А.Н. Ферритные коррозионно-стойкие стали: Обзорная информация //ЦНИИ чёрных металлов.–М., 1980.–вып. 3.
13. Винтайкин Е.З., Лошманов А. А. О природе хрупкости 475° железо-хромистых сплавов//ФММ, 1966.–Т.22.–Вып.3. – С. 473-476.
14. Паршин А.М., Повышев И.А.. Особенности распада твердых растворов и природа высокой стойкости к радиационному набуханию сталей// Радиационная повреждаемость и работоспособность конструкционных материалов.–СПб.:СПбГТУ, 1996.–С.40-46.
15. Завьялов А.С. О мартенсите и мартенситных превращениях.–Л.: Судостроение //Металловедение.–1958.–Вып.2.–С.135-157.