

Член-корреспондент АН СССР Г. В. КУРДЮМОВ

О ПРИРОДЕ БЕЗДИФфуЗИОННЫХ (МАРТЕНСИТНЫХ) ПРЕВРАЩЕНИЙ

Название бездиффузионных или мартенситных превращений получили превращения переохлажденных твердых растворов, состоящие в изменении решетки твердого раствора без изменения концентрации. Эти превращения, из которых наиболее детально изучено превращение аустенита в мартенсит в стали, резко отличаются по своей кинетике от других процессов, происходящих в сплавах. Одной из наиболее существенных особенностей мартенситных превращений является большая скорость превращения при таких температурах, при которых другие процессы в сплавах прекращаются. Кристаллы мартенсита образуются в течение малых долей секунды и после не растут. Не менее существенную особенность представляет многократно установленный факт, что мартенсит образуется в основном лишь при понижении температуры. Количество мартенсита определяется температурой и почти не зависит от времени (при чистом мартенситном превращении).

Эти особенности кинетики превращения, а также определенная аналогия образования мартенситных кристаллов с образованием механических двойников приводили к заключению, что превращение аустенита в мартенсит не есть процесс возникновения и роста зародышей, что это превращение представляет собой не термическое явление, а чисто механическое. Механизм образования кристаллов мартенсита большинством исследователей трактовался как сдвиг похочий на процесс образования двойников⁽¹⁻⁵⁾.

Произведенные нами исследования превращения в сплавах меди показали, что превращения, подобные превращению аустенита в мартенсит, имеют место и в ряде других сплавов⁽⁶⁾. На основе этих исследований нами было высказано следующее общее представление о механизме превращения: „Механизм мартенситных превращений состоит в закономерной перестройке решетки, при которой относительные перемещения соседних атомов не превышают межуатомных расстояний“. Такая формулировка отражает основную черту механизма, заключающуюся в том, что атомы, которые были соседями в старой фазе, остаются соседями и в новой.

„Обратимость“ мартенситных превращений, установленная нами в сплавах меди, привела нас к новым представлениям о природе этих превращений и природе мартенситных фаз. Она указывала на то, что причины, вызывающие мартенситное превращение, те же, что и в случае полиморфных превращений элементов*. Так как мартенситное

* Большое влияние деформации на протекание превращения аустенита в мартенсит заставило некоторых исследователей искать причины превращения в напряжениях^(3,4).

превращение не сопровождается изменением концентрации твердого раствора, то его можно рассматривать как фазовое превращение в однокомпонентной системе. Исходную фазу и мартенситную следует рассматривать как кристаллические модификации твердого раствора⁽⁷⁾. Температурная граница T_0 относительной устойчивости обеих модификаций определяется равенством их термодинамических потенциалов $\Phi_A(T) = \Phi_M(T)$. Применимость законов термодинамики и статистики здесь обуславливается тем, что скорость мартенситных превращений много больше скорости перехода сплава в более устойчивое состояние — смесь двух фаз разных концентраций.

Такое понимание мартенситных превращений привело, далее, к заключению, что процесс превращения, как и в случае других фазовых превращений, должен состоять в спонтанном образовании зародышей новой фазы и последующем их росте⁽⁸⁾. При таком понимании превращения стало возможным применить в нашем случае представления о кинетике фазовых превращений, развитые для кристаллизации жидкостей⁽⁹⁾.

Основные аномалии кинетики мартенситных превращений, с точки зрения процесса образования зародышей и роста, можно описать следующим образом.

1. Большая скорость образования зародышей и большая скорость роста в области температур, в которой все другие процессы в этих сплавах замораживаются.

2. Прекращение роста кристаллов новой фазы при наличии окружающей их исходной фазы.

3. Прекращение процесса образования зародышей новой фазы при остановке охлаждения (или нагрева при обратном превращении) при наличии большого количества исходной фазы.

Каковы причины, вызывающие эти аномалии кинетики мартенситных превращений?

Возможность большой скорости превращения даже при достаточно низких температурах вытекает из самого механизма превращения. В самом деле, превращение в нашем случае не требует транспортировки атомов к границе или от границы растущего кристалла, не требует процесса обмена атомов местами. Образование зародышей не связано здесь с необходимостью каких-либо диффузионных концентрационных изменений даже в столь малых объемах, как объемы зародышей.

Поэтому большую скорость и образования зародышей и роста можно объяснить тем, что мартенситное превращение состоит в небольших относительных смещениях соседних атомов.

В теории кинетики кристаллизации в выражение для скорости образования зародышей и скорости роста вводится множитель $e^{-U/kT}$, где U — энергия активации⁽⁹⁾. Можно тогда сказать, что энергия активации при мартенситных превращениях мала и этим обуславливается большая скорость превращения⁽⁸⁾.

При такой трактовке мы рассматриваем, следовательно, мартенситное превращение как явление термическое, а не механическое. Необходимым следствием указанного выше понимания является вывод: как бы мала ни была величина U , при понижении температуры мы должны достичь такой области температур, в которой множитель $e^{-U/kT}$ делается достаточно малым и, следовательно, скорость превращения измеримой.

Поставленные соответствующим образом опыты подтвердили правильность сделанных выводов. Оказалось, что уже в области температур ниже -100° скорость превращения делается легко измеримой и быстро уменьшается с понижением температуры⁽¹¹⁾.

Объяснение малой энергии активации тем, что мартенситное пре-

вращение не требует транспортировки атомов и вообще обмена местами, не является еще достаточным. В самом деле, при превращении $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ -железа, происходящем при температуре около 900° , указанное условие также соблюдается. Однако при этом превращении рост кристаллов имеет нормальный характер: можно было непосредственно наблюдать рост кристаллов γ за счет α , и наоборот. Далее, при рекристаллизации деформированного металла атомы, необходимые для роста, имеются всегда на границе растущего зерна. Тем не менее скорость роста здесь сильно зависит от температуры и легко может быть сделана практически равной нулю. Наконец, прекращение роста кристаллов мартенсита также требует объяснения, так как и здесь указанное условие сохраняется.

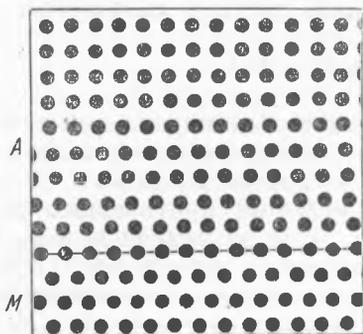


Рис. 1. Схематическое изображение соотношений между решетками старой и новой фаз при мартенситном росте кристаллика новой фазы. Сохранение когерентности и порядка на границе

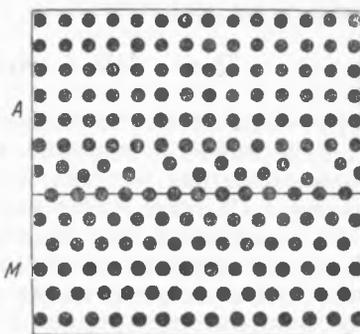


Рис. 2. Схематическое изображение соотношений между решетками старой и новой фаз, обуславливающих прекращение мартенситного роста. Нарушение когерентности; беспорядок на границе

С другой стороны, в то время как при $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ -превращении железа кинетика роста имеет нормальный характер, в случае Co и Zr превращения $\beta \rightleftharpoons \alpha$ явно обладают чертами мартенситного превращения.

При этом обращает на себя внимание тот факт, что в случае Fe температура превращения лежит значительно выше температуры рекристаллизации, в то время как для Co и Zr эти температуры сравнимы.

Учитывая все эти факты, можно высказать следующее предположение: мартенситная кинетика роста имеет место только до тех пор, пока сохраняется когерентность решеток новой и старой фаз на границе растущего кристалла. Так как, по нашему представлению, соседние атомы в старой решетке остаются соседями и в новой, то они должны быть таковыми и на границе растущего кристалла (рис. 1). Очевидно, что при сохранении когерентности должны возникать значительные упругие деформации. При увеличении размеров кристаллика величина их растет и может достичь предела упругой деформации, что вызовет пластическую деформацию и нарушение когерентности (рис. 2). Тогда дальнейший „упорядоченный“ рост делается невозможным.

Можно предположить, что малая энергия активации имеет место только в случае упорядоченного роста, при сохранении когерентности. Если когерентность нарушается, то для дальнейшего роста требуется энергия активации того же порядка, как в случае рекристаллизации. С этой точки зрения, кроме указанного выше условия (отсутствие обмена атомов местами), для осуществления мартенситного роста требуются еще два условия:

1. Протекание превращения в среде с высоким пределом упругой деформации.

2. Протекание превращения при температурах, при которых энергия тепловых колебаний недостаточна для быстрого рекристаллизационного роста.

В случае $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ -превращения в Fe оба эти условия не выполняются: превращение протекает в области температур высокой пластичности и большой скорости рекристаллизационного роста. Эти условия могут выполняться в случае Co и Zr.

В кинетике мартенситного превращения большую роль должна играть энергия упругих деформаций, особенно в условиях сохранения когерентности. Если в исходной фазе образовался кристаллик мартенситной фазы пластинчатой формы длиной l и толщиной δ , то общее изменение термодинамического потенциала системы напишется:

$$R = -Al^2\delta + 2\sigma_1 l^2 + 4\sigma_2 l\delta + E(l, \delta), \quad (1)$$

где $A(T)$ — изменение термодинамического потенциала при температуре T , отнесенное к единице объема, сумма следующих двух членов — поверхностная энергия и $E(l, \delta)$ — упругая энергия.

Уравнение (1) определяет величину и форму критических зародышей и их зависимость от температуры. При значениях l_k и δ_k величина R_k будет определять работу образования зародышей⁽⁹⁾. Весьма вероятно, что наличие в выражении для работы образования критического зародыша значительного положительного слагаемого E , практически не зависящего от температуры, обуславливает большой температурный гистерезис мартенситных превращений при охлаждении и нагреве и независимость положения мартенситных точек от скорости охлаждения и нагрева.

Из описанных соображений следует также возможность существования „упругих“ мартенситных кристаллов, подобных упругим двойникам.

В настоящей статье мы оставляем без рассмотрения вопрос о преобразовании образования зародышей при изотермической выдержке при наличии большого количества исходной фазы, т. е. третью из указанных выше аномалий. К этому вопросу мы вернемся в дальнейшем.

Представление о мартенситном превращении как о термическом процессе образования зародышей и их роста и представление о механизме самого возникновения зародышей и роста как о закономерной перестройке решетки делают возможным объяснение некоторых основных аномалий мартенситного превращения. Они позволили также предсказать и обнаружить новые явления^(10, 11).

Поступило
19 IV 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. В. Курдюмов, Вестн. металлопром., № 9, 20 (1932). ² E. Scheil, Z. anorg. u. allgem. Chem., 183, 98 (1929); 207, 21 (1932). ³ С. С. Штейнберг, Металлург, № 9—10, 58 (1937). ⁴ А. П. Гуляев, Ю. М. Лохтин и А. И. Тарусин, Термическая обработка стали, 1946. ⁵ Ф. Зейтц, Физика металлов, 1947, стр. 229—234. ⁶ Г. В. Курдюмов, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 271 (1936). ⁷ Г. В. Курдюмов, Сб. докладов секции металловед. и термич. обработки, ВНИТО Металлург, М., 1940, стр. 96. ⁸ Г. В. Курдюмов, Материалы 2-й Всесоюз. конференции по стахановск. методам термообработки, ВНИТО Металлург, Л., 1941. ⁹ В. И. Данилов, Сб. работ лаборатории металлофизики АН УССР, 1948. ¹⁰ Г. В. Курдюмов, В. И. Мирецкий и Т. И. Стеллецкая, ЖТФ, 8, 1959 (1938). ¹¹ Г. В. Курдюмов и О. П. Максимова, ДАН, 61, № 1 (1948).