

Действительный член АН УССР Г. В. КУРДЮМОВ и Л. Г. ХАНДРОС

О „ТЕРМОУПРУГОМ“ РАВНОВЕСИИ ПРИ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ *

Предложенная в последнее время теория бездиффузионных или мартенситных превращений ⁽¹⁾ позволила объяснить некоторые основные аномалии их кинетики (огромную скорость зарождения и роста кристаллов мартенситных фаз, прекращение роста), установить условия их протекания в твердых телах и предсказать существование двух новых явлений мартенситных превращений: 1) медленного протекания превращения при достаточно низких температурах; 2) существования „упругих“ кристаллов мартенситных фаз.

Первое из этих явлений было обнаружено с помощью специально поставленных опытов в углеродистых и легированных сталях ⁽²⁾ и в эвтектоидных сплавах Cu — Sn ⁽³⁾. Для превращения аустенита в мартенсит в сталях была установлена температурная зависимость скорости превращения и определена энергия активации.

В настоящем сообщении мы опишем опыты, в которых удалось наглядно показать существование второго из ожидаемых явлений — „упругих“ кристаллов мартенситной фазы.

Процесс превращения наблюдался непосредственно под микроскопом в сплавах с мартенситной точкой, лежащей ниже комнатной температуры. Образец после закалки полировался, устанавливался на столике микроскопа и охлаждался с помощью специального устройства ⁽³⁾. Возникшие при охлаждении кристаллы мартенсита давали рельеф на полированной поверхности.

В сплавах Cu — Sn (около 25% Sn) упругие кристаллы мартенситной фазы не наблюдались: образовавшиеся при охлаждении кристаллы не исчезали при нагреве до комнатной температуры ⁽³⁾. Иную картину показали сплавы Cu — Al, содержащие около 14,5% Al, с добавкой никеля (1,0—1,5%). После закалки от 900° образцы имели структуру β_1 -фазы. Превращение β_1 в мартенситную γ' -фазу происходило при охлаждении ниже комнатной температуры ⁽⁴⁾. Появление кристаллов γ' в одном из сплавов начиналось около +10°. При медленном охлаждении можно было наблюдать постепенный рост кристаллов γ' . Эти кристаллы имели форму двух родов: одни давали на поверхности шлифа длинные параллельные полосы, утолщающиеся при понижении температуры; другие имели форму клинов, продвигающихся внутрь зерен. По мере понижения температуры возникали и росли новые кристаллы, пока все поле шлифа не покрывалось игольчатым рельефом.

Остановка охлаждения вызывала прекращение роста; при возобновлении охлаждения рост кристаллов продолжался, пока они не дости-

* Доложено 15 XII 1948 г. на заседании ученого совета Центрального института черной металлургии Министерства металлургической промышленности СССР.

гали соседних кристаллов мартенсита или границ зерен исходной фазы. Иногда растущие кристаллы, встречая на своем пути другие, росли за счет этих последних, пересекали их и росли дальше.

При нагреве кристаллы γ' уменьшались в размерах и исчезали. Уменьшение начиналось с тех областей кристалла, где кончился рост во время охлаждения. Кристаллы, возникшие при охлаждении последними, при нагреве исчезали первыми. Вся картина при медленном нагреве исчезала в том же порядке, как она возникала, но в обратном направлении. При быстром нагреве порядок мог несколько нарушаться. При нагреве немного выше мартенситной точки (для этого сплава $+10^\circ$) мартенситный рельеф полностью исчезал.

Как при охлаждении, так и при нагреве процесс превращения можно было остановить на любом этапе и повести в обратном направлении. Структура оставалась неизменной, если температура выдерживалась постоянной. Каждой температуре соответствовала определенная картина рельефа — устанавливалось равновесие между кристаллами мартенсита и средой, в которой они росли.

Существование такого равновесия позволяло легко фотографировать отдельные этапы роста и исчезновения кристаллов мартенсита.

На рис. 1 приводятся некоторые снимки одного и того же места шлифа, полученные при остановках во время охлаждения (*a, б, в*), а потом во время нагрева (*г, д, е*) в области температур $+10-0^\circ$. На рис. 2 представлены микрофотографии другого места того же шлифа, в котором первые кристаллы имели форму тонких полос; снимки этого места сделаны во время разных циклов охлаждения и нагрева. Картина повторялась в течение многих циклов охлаждения и нагрева. Изменение картины в исследованном сплаве наступало в том случае, если нагрев производился до температур, лежащих выше комнатной. После этого рост кристаллов при охлаждении ниже мартенситной точки происходил из других центров.

Описанное выше поведение сплава при мартенситном превращении совершенно необычно. На основании многочисленных исследований превращения аустенита в мартенсит считалось твердо установленным, что кристаллы мартенсита образуются всегда в очень короткий (меньше тысячной доли секунды) промежуток времени, что возникшие кристаллы не растут и дальнейшее превращение протекает только за счет образования новых кристаллов (^{1, 5}). Обратное мартенситное превращение, наблюдавшееся в ряде сплавов, характеризовалось такой же кинетикой, причем обратное превращение происходило всегда с большим температурным гистерезисом — порядка десятков и сотен градусов (¹).

В описанном здесь случае мы наблюдали постепенный рост и могли регулировать скорость роста, могли останавливать рост и заставлять процесс идти с желаемой скоростью в обратном направлении. Гистерезис практически отсутствовал. Обратное превращение мартенситной фазы происходило ниже мартенситной точки, т. е. при температурах, при которых более устойчивой должна быть низкотемпературная модификация твердого раствора.

Возможность подобного явления вытекала из нашего представления о механизме формирования кристаллов мартенсита. По этому представлению мартенситный рост может происходить только до тех пор, пока сохраняется структурная связь („когерентность“) между решетками обеих фаз, пока сохраняется порядок и соответствие в расположении атомов по обе стороны границы растущего кристалла. Рост прекращается, когда упругие деформации, вызываемые таким упорядоченным ростом, превосходят предел упругой деформации; в этом случае происходит пластическая деформация с разрядкой напряжений. В результате нарушается упругая связь между обеими решетками, происходит

„отрыв“ новой решетки от старой, исчезает соответствие и возникает беспорядок в расположении атомов на границе обеих фаз.

Сохранение структурной связи во время роста кристалла мартенсита приводит к возникновению упругой энергии, величина которой зависит от соотношения межатомных расстояний в обеих решетках, от величины их упругих констант и от способа перестройки решетки при

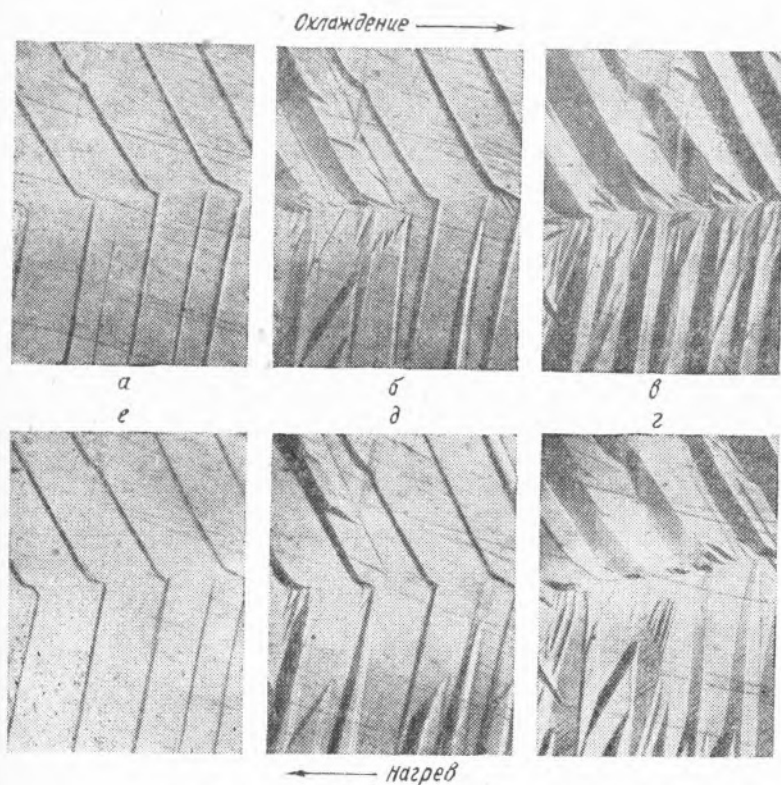


Рис. 2. На фото $\times 72$, репродукция 2 : 3

росте. При достижении кристаллом некоторых размеров полное изменение термодинамического потенциала системы напишется так:

$$R = -\Delta\Phi + E_n + E_y,$$

где $\Delta\Phi$ — уменьшение термодинамического потенциала за счет перехода в новую модификацию, E_n и E_y — поверхностная и упругая энергия. Было высказано предположение, что функция R может иметь минимум при некоторых размерах растущего кристалла (¹). Тогда в случае, если этот минимум будет иметь место при размерах, меньше тех, которые вызывают напряжения, необходимые для нарушения структурной связи, должно установиться „термоупругое“ равновесие. Рост кристалла должен прекратиться, но в этом случае не потому, что нарушается связь, а потому, что при дальнейшем росте R будет увеличиваться. Однако прекращение роста не является здесь окончательным, как в случае нарушения связи. Сохранение связи должно привести к тому, что кристалл мартенсита может изменять свою величину, и притом как в сторону увеличения, так и в сторону

уменьшения, в зависимости от направления изменения величины ΔF , а следовательно, температуры: „повышение температуры должно привести к уменьшению кристалла, а понижение — к увеличению, пока не нарушится когерентность“ (1).

Кристалл мартенсита должен вести себя в этом случае подобно упругому двойнику (6); роль механической нагрузки здесь играет изменение температуры.

Описанные выше наблюдения „безгистерезисной“ обратимости мартенситного превращения в сплавах $Cu - Al$ и равновесия, смещающегося при изменении температуры, находятся в соответствии с выводом теории. Нам, правда, не удалось в этих сплавах получить „остаточные“ кристаллы мартенсита, т. е. добиться нарушения упругой связи, даже при значительных количествах мартенситной фазы. Повидимому, в одном и том же исходном зерне структурное соответствие сохраняется не только на границах между старой и новой фазами, но и на границах между кристаллами мартенсита. В пользу этого говорит строгий порядок, в котором исчезают кристаллы при нагреве, обратный порядку появления их при охлаждении, а также возможность поедания растущим кристаллом мартенсита других, уже имеющих.

Существование термоупругого равновесия и „упругих“ кристаллов мартенсита, обнаруженное в настоящей работе, подтверждает правильность наших представлений о механизме мартенситных превращений.

Лаборатория металлофизики
Академии наук УССР
Киев

Поступило
17 III 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Г. В. Курдюмов, ЖТФ, 18, 999 (1948); ДАН, 60, 1543 (1948). 2 Г. В. Курдюмов и О. П. Максимова, ДАН, 61, 83 (1948). 3 Г. В. Курдюмов и Л. Г. Хандрос, ЖТФ, 19, № 5 (1949). 4 Г. В. Курдюмов и В. И. Мирецкий, ЖТФ, 8, 1777 (1938). 5 С. С. Штейнберг, Металлург, № 9—10, 58 (1937). 6 Р. И. Гарбер, ЖЭТФ, 17, 63 (1947).