

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Б. Ю. МЕТТ и Р. И. ЭНТИН

**О ПРИЧИНАХ ВЛИЯНИЯ МОЛИБДЕНА НА КИНЕТИКУ
ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА АУСТЕНИТА**

(Представлено академиком И. П. Бардиным 23 VII 1949)

Добавки молибдена значительно сильнее, чем все другие легирующие элементы, понижают скорость распада аустенита в температурной области перлитного превращения⁽¹⁾. Особенно велико это понижение при температурах 650—550°, которым соответствует нижняя ветвь кривой начала распада аустенита в перлитной области (рис. 1). При температуре распада 600° добавка 0,8% молибдена в углеродистую сталь увеличивает время превращения приблизительно в 25 000 раз. Легирование молибденом не оказывает сколько-нибудь существенного влияния на скорость распада аустенита в промежуточной области температур (ниже 550°)⁽²⁾.

Представляет значительный интерес выяснение физической природы влияния молибдена на кинетику распада аустенита.

Процесс распада аустенита можно представить состоящим из нескольких элементарных процессов: 1) перехода атомов железа из решетки γ в решетку α и карбида, 2) диффузии углерода и 3) диффузии легирующих элементов. Элементарный процесс, идущий с наименьшей скоростью, может определять скорость изотермического распада аустенита.

Проведенные исследования показали, что добавки молибдена, по крайней мере до одного процента, не оказывают существенного влияния на скорость $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения железа. С другой стороны, легирование эвтектоидной стали 0,7% молибдена приводит к значительному понижению величины параметров перекристаллизации аустенита — скорости зарождения центров и скорости роста. При температуре распада 640° скорость роста понижается почти в 2000 раз по сравнению с эвтектоидной углеродистой сталью. Энергия „активации“, вычисленная из температурной зависимости скорости роста при распаде аустенита в эвтектоидной стали с 0,7% молибдена, имеет порядок величины около 50 000 кал/г-атом.

Такое значительное увеличение энергии „активации“ позволило предполагать, что протекание изотермического распада аустенита стальной, легированной молибденом, требует диффузионного перераспределения молибдена и что, следовательно, элементарным процессом,

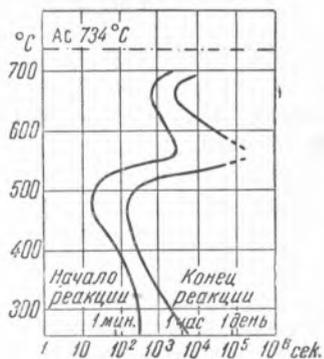


Рис. 1. Кривые изотермического распада для стали с 0,79% С и 0,77% Мо

определяющим скорость распада аустенита в таких сталях, является диффузия молибдена в аустените (3). Это предположение тем более казалось вероятным, что добавка 0,7% молибдена увеличивает энергию „активации“ диффузии углерода в аустените лишь с 32 000 до 36 000 кал/г-атом (4). Энергия „активации“ диффузии молибдена в аустените 59 000 кал/г-атом (5). Порядок последней, таким образом, весьма близок к определенной нами энергии „активации“ распада аустенита.

Необходимо было выяснить, связана ли начальная стадия распада аустенита (именно эта стадия особенно важна и с точки зрения прокаливаемости стали) с диффузией молибдена. В легированной стали, для которой равновесной фазой является специальный карбид, начальная стадия распада аустенита может идти с образованием смеси феррита либо со специальным (стабильным) карбидом, либо с промежуточным, метастабильным карбидом (например, цементитом).



Рис. 2

Какими факторами определяется образование того или иного карбида на начальной стадии распада аустенита?

Появление метастабильного карбида может быть обусловлено большей скоростью образования центров и их роста. Эта большая скорость может, в свою очередь, определяться уменьшением работы

образования зародыша (в частности, из-за большего структурного соответствия между аустенитом и метастабильным карбидом, чем между аустенитом и стабильным карбидом) или меньшей энергией активации.

Однако для образования метастабильного карбида необходимо, чтобы смесь феррита и метастабильного карбида имела меньшую свободную энергию, чем аустенит. Как следует из рис. 2, в некотором интервале температур $T_0' - T_0''$, непосредственно следующем за температурой равновесия, указанное условие не будет соблюдаться. Очевидно, в этом интервале температур при распаде аустенита сразу же будет возникать стабильный карбид.

Таким образом, хотя и имеются данные, указывающие на образование метастабильного карбида на начальной стадии распада аустенита в некоторых случаях, например в хромистых сталях (6), такой ход распада аустенита нельзя считать общим для всех случаев.

Для установления структуры карбидной фазы в начальной стадии распада аустенита нами были проведены эксперименты по электролитическому выделению карбидной фазы и последующему рентгеноструктурному ее анализу на образцах стали, легированной молибденом.

Химический анализ стали: С 0,68%, Si 0,24%, Mn 0,49%, Mo 0,65%.

Нагрев образцов под закалку производился в соляной ванне при температуре 950° в течение 8—10 мин. Затем образцы переносились в свинцовую ванну, нагретую до различных температур, выдерживались там определенное время и закаливались в воде. Продолжительность выдержки подбиралась так, чтобы можно было фиксировать начальную стадию распада аустенита. Степень распада аустенита контролировалась по твердости.

Электролитом служил 0,1N раствор соляной кислоты. Плотность тока 0,01—0,03 а/см² поверхности образца, длительность электролиза

не превышала 2—3 часа. Размеры образцов: длина 50 мм, диаметр 14 мм. Рентгено съемка образцов производилась в дебаевской камере при железном излучении; продолжительность экспозиции 8 час.

В табл. 1 приведены результаты экспериментов.

Т а б л и ц а 1

Т-ра изотер- мич. распада аустенита, °C	Продолжительн. выдержки	Твердость R_c	Структура кар- бида
430	3 часа	35	Fe_3C
500	4 часа	46	Fe_3C
550	4 часа 45 мин.	26	Fe_3C
570	4 часа	44	Fe_3C
590	4 часа	45	$(Fe, Mo)_{23} C_6$
620	1 час 30 мин.	56	$(Fe, Mo)_{23} C_6$
620	2 часа 30 мин.	28	$(Fe, Mo)_{23} C_6$
680	1 час 30 мин.	53	$(Fe, Mo)_{23} C_6$
680	2 часа 30 мин.	18	$(Fe, Mo)_{23} C_6$

При температурах распада 680 и 620° уже на начальной стадии распада аустенита (при твердости $R_c = 53—56$) образуется специальный — гранцентрированный карбид молибдена, которому обычно приписывается химическая формула $(Fe, Mo)_{23} C_6$.

Повидимому, такое же положение имеет место и на начальной стадии распада аустенита при 590° (карбидный осадок получен при твердости образца $R_c = 45$). При температурах 430, 500, 550 и 570° установлено образование цементита.

Затем был проведен следующий эксперимент: образцы стали подвергались двойной изотермической обработке по режиму 950° (8 мин.) → 550° (10 мин.) → 620° (3 часа). Образец „свидетель“ после выдержки в ванне при 550° в течение 10 мин. закаливался. Твердость его была $R_c = 53$. Это свидетельствует о том, что при этой температуре распад аустенита был прерван на начальной стадии. Дальнейший распад (до твердости $R_c = 23$) шел при более высокой температуре 620°.

Рентгеноанализ карбидного осадка показал структуру цементита. В случае одинарной изотермической обработки при 620° при распаде аустенита образуется на начальной стадии „специальный карбид“. При двойной обработке на начальной стадии распада, протекающей при 550°, образуется цементит; после переноса на более высокую температуру 620°, очевидно, продолжается дальнейшее образование цементита из-за изменившихся условий процесса. Отсюда следует, что температура 620° лежит близко к равновесной между аустенитом и смесью феррита с метастабильным карбидом (цементитом), но ниже ее. В противном случае цементит не мог бы образовываться при выдержке при этой температуре.

Работа образования зародышей цементита при одинарной обработке велика (вблизи точки равновесия T''_0) и скорость образования центров специального карбида больше. Поэтому при непосредственном переносе образца из ванны с температурой 950° в ванну при 620° образуется специальный карбид молибдена.

Если же образец подвергался указанной выше двойной обработке (950° → 550° → 620°), то образовавшиеся при 550° кристаллы цементита служат „затравкой“, способствующей дальнейшему образованию цементита при 620°. При температурах, более высоких, чем T''_0 , кристаллы

цементита не могут служить „затравкой“, так как свободная энергия аустенита меньше свободной энергии смеси феррита и цементита.

Действительно, если образец подвергался двойной обработке по режиму 950° (8 мин.) $\rightarrow 550^{\circ}$ (5 мин.) $\rightarrow 680^{\circ}$ (2,5 часа), то на рентгенограмме карбидного осадка обнаруживается наличие и цементита, и специального карбида молибдена. Очевидно, изотермическая выдержка при 550° привела к образованию некоторого количества кристаллов цементита. После переноса в ванну с температурой 680° эти кристаллы расти не могут, и дальнейший распад идет с образованием специального карбида. Результаты этого опыта имеют, как нам кажется, и непосредственное значение для подтверждения правильности нашего основного вывода об образовании специального карбида молибдена сразу на начальной стадии распада. Действительно, если бы результаты наших опытов, установивших образование специального карбида на начальной стадии распада аустенита, трактовать как наложение вторичного процесса диффузии молибдена на процесс образования зародышей метастабильного карбида цементита, то следовало бы ожидать, что в результате двойной обработки также конечная структура будет при тех же температурах и временах выдержки (620 и 680° , 2—3 часа) соответствовать специальному карбиду. Как мы показали, результат получился обратный.

Таким образом, можно считать установленным, что в стали, легированной $0,7\%$ молибдена, начало и протекание распада аустенита связано в интервале температур перлитного превращения с образованием специального карбида молибдена. Повидимому, во всех сталях, легированных молибденом, начальная стадия распада в определенной области температур требует диффузии молибдена. Чрезвычайно медленная скорость диффузии молибдена поэтому и объясняет сильное задерживающее распад аустенита влияние молибдена.

Наоборот, в области температур промежуточного превращения аустенита (ниже 570°) распад аустенита не связан с диффузией молибдена (образуется цементит с содержанием молибдена, очевидно, равным среднему его содержанию в стали). Поэтому молибден и не оказывает существенного влияния на скорость распада аустенита в этом интервале температур.

Авторы выражают благодарность Г. В. Курдюмову за ценные советы и указания при проведении работы и Т. И. Стеллецкой за помощь при проведении рентгеносъемки карбидных осадков.

Институт металлофизики
Центрального научно-исследовательского
института черной металлургии

Поступило
21 VII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Зюзин, Тр. Ин-та металлофизики УФАН, в. 5 (1945). ² В. Д. Садовский, Тр. Ин-та физики металлов УФАН, в. 12 (1949). ³ Р. И. Энтин, Сборн. тр. Ин-та металлофизики ЦНИИЧМ, Проблемы металловедения и физики металлов (1949). ⁴ J. L. Ham, R. H. Parke and A. J. Herzog, Trans. Am. Soc. Metals, 31, 811 (1943). ⁵ J. L. Ham, *ibid.*, 35, 331 (1945). ⁶ М. Е. Блантер, ЖТФ, 18, 529 (1948).