PACS numbers: 05.70.Ln, 61.72.jd, 61.72.Qq, 62.20.fg, 62.20.mj, 64.70.kd, 81.30.Kf

Фазовые превращения и хрупкость системы «железо-вакансии» в полях упругих напряжений

И. Н. Лаптев, А. А. Пархоменко

ННЦ «Харьковский физико-технический институт», ул.Академическая, 1, 61108 Харьков, Украина

Роль упругих напряжений в формировании структурно-фазовых состояний в неравновесных системах «железо-вакансии» и «железо-вакансии углерод» исследована теоретически. Построена петля гистерезиса, описывающая процесс $\gamma \leftrightarrows \alpha$ -превращений в поле упругих напряжений. Поле нормировано как «температурно-силовое», каждая точка которого отвечает определенному упруго напряженному состоянию и конкретному фазовому составу сплава. Силовые условия неравновесных мартенситных $\gamma \leftrightarrows \alpha$ -превращений в этом пространстве определяются вектором, соединяющим любые две точки, лежащие на противоположных ветвях петли гистерезиса. Предложен новый подход к определению температуры хрупко-вязкого перехода ОЦК-металлов и условий проявления сверхпластичности. Модель может быть использована для описания фазовых превращений и прогнозирования работоспособности материалов в сложных «температурно-силовых» полях, включая реакторное облучение.

Роль пружніх напружень у формуванні структурно-фазових станів у системах «залізо-вакансії» та «залізо-вакансії-вуглець» досліджено теоретично. Побудовано петлю гістерези, яка описує процес $\gamma \leftrightarrows \alpha$ -перетворень у полі пружніх напружень. Поле нормовано як «температурно-силове», кожна точка якого відповідає певному пружньо-напруженому стану й конкретному фазовому складу стопу. Силові умови нерівноважних мартенситних $\gamma \leftrightarrows \alpha$ -перетворень визначаються вектором, який з'єднує будьякі точки, що лежать на протилежних гілках петлі гістерези. Запропоновано новий підхід до визначення температури крихко-в'язкого переходу ОЦК-металів і умов прояву надпластичности. Модель може бути використаний для прогнозування працездатности матеріялів у складних «температурно-силових» полях, включаючи реакторне опромінення.

The role of elastic stresses in the structure-phase states formation in the 'iron-vacancy' and 'iron-vacancy-carbon' systems is investigated theoretically. The hysteresis loop describing $\gamma \leftrightarrows \alpha$ -transformations in a field of elastic

19

stresses is plotted. The field is normalized as 'temperature-stress' one. Its each point corresponds to both the certain elastically stressed state and the concrete phase composition of an alloy. Force conditions of nonequilibrium martensitic $\gamma \leftrightarrows \alpha$ -transformations are defined by a vector, which connects any two points lying on opposite branches of the loop. The new approach to definitions of the brittle-ductile-transition temperature for the b.c.c. metals and conditions of superplasticity is proposed. The model can be used for the description of phase transformations and forecasting of serviceability of materials in complex 'temperature-stress' fields, including the reactor irradiation.

Ключевые слова: упруго напряженное состояние, мартенситные превращения, петля гистерезиса, фазовый состав, система «железо-вакансии», хрупко-вязкий переход.

(Получено 10 июня 2008 г.; окончат. вариант — 3 февраля 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Фазовые превращения играют важную роль в образовании и релаксации внутренних напряжений в металлах и сплавах, возникающих из-за объемных несоответствий образующихся фаз и матрицы. В этих процессах значительное место принадлежит $\gamma \leftrightarrows \alpha$ -переходам, как диффузионным, так и мартенситным. Несмотря на почти вековую историю исследований $\gamma \leftrightarrows \alpha$ -мартенситных превращений, природа их до конца не изучена. В этой связи уместно привести цитату из работы [1]: «Сейчас уже почти не у кого узнать подробности острых дискуссий по проблеме мартенситного превращения между А. П. Гуляевым и академиком Г. В. Курдюмовым, но физическое описание природы этого превращения сейчас, как и тогда, далеко от завершения». Поэтому исследования механизмов образования мартенсита по-прежнему остаются актуальными. Об этом свидетельствуют и фундаментальные исследования, выполненные в последние годы в ИМФ НАНУ, связанные с изучением особенностей релаксационных процессов и деформационных явлений при мартенситных превращениях ([2, 3] и др.).

Взаимосвязь напряжений и мартенситных превращений в сталях неоднократно подтверждалась экспериментально. Еще в 1958 г. Кохендорфер [4], изучая $\gamma \leftrightarrows \alpha_{\rm M}$ -мартенситные превращения в никелевом сплаве H30 (Fe + 30% Ni) под действием внешнего одноосного растяжения, обнаружил, что в монокристаллах аустенита при охлаждении, в зависимости от направления приложенной нагрузки, реализуются ориентировки мартенсита, отличные от ориентировок Курдюмова–Закса и Нишиямы. В том же сплаве при деформации аустенита сжатием при комнатной температуре образуется α -мартенсит, ориентировка которого также зависит от направления приложенной нагрузки. Если сжимать монокристаллы вдоль [100]_γ, то возникает мартенсит с ориентировкой Бейна [5], а при сжатии вдоль [110]_γ образуется мартенсит с ориентировкой, которую в этом сплаве наблюдал Петч при охлаждении тонких фольг [6].

В дальнейшем [7, 8] было установлено, что число и расположение мартенситных полюсов зависит от формы аустенитных образцов. Если исследуемый образец имеет шаровидную форму, то наблюдается полюсная фигура, соответствующая соотношению Курдюмова– Закса. Все ориентировки Курдюмова–Закса и Нишиямы можно наблюдать только на массивных образцах. Если же аустенитные образцы очень тонкие или если во время $\gamma \leftrightarrows \alpha_{\rm M}$ -превращения к образцу приложено внешнее напряжение, то количество ориентировок уменьшается. Боуэлс и Маккензи [9] впервые в теории мартенситных превращений ввели параметр дилатации, связанный с $\Delta V/V$, и показали, что с помощью этого параметра можно получить набор любых габитусных плоскостей. Хотя параметр дилатации оказался удобным способом согласования теории с экспериментом, его введение, по мнению Ройтбурда и Эстрина, не было обоснованным [10].

Особенно актуальным вопрос о $\gamma \leftrightarrows \alpha_{\rm M}$ -превращениях является для радиационного материаловедения, где специальные исследования в этой области практически не ведутся, несмотря на целый ряд имеющихся экспериментальных результатов, свидетельствующих о протекании $\gamma \leftrightarrows \alpha$ -фазовых переходов в реакторных материалах под облучением (см., например, [11–15]).

В работе [15] было высказано предположение, что релаксация упругих напряжений в облучаемых аустенитных сталях возможна в результате мартенситных $\gamma \leftrightarrows \alpha$ -превращений, в которых объемные несоответствия образующихся фаз компенсируются выделением или поглощением вакансий. Дальнейшие теоретические исследования, основанные на этом предположении [16], позволили построить диаграмму ГЦК \leftrightarrows ОЦК-полиморфных превращений и показать, что между ГЦК- и ОЦК-фазами существует непрерывный спектр ОЦТсостояний. Эти состояния определяются только концентрацией и анизотропией распределения вакансий или тензором действующих упругих напряжений (внутренних или приложенных извне).

Кроме известных классических монографий, посвященных точечным дефектам, в целом ряде работ были приведены результаты, заинтересовавшие авторов с точки зрения идеи, развиваемой в данной работе, о роли вакансий в фазовых превращениях. Так, в работе [17] в рамках теории вакансий в сплавах внедрения показана принципиальная возможность вакансий стимулировать фазовые превращения при больших значениях концентраций внедренных атомов. В работе [18] предпринята попытка построения диаграммы фазовых состояний системы «металл-вакансии». Теоретические оценки величины относительного объема вакансий и упругих напряжений, создаваемых ими в кристаллической решетке, проведены, соответственно, в работах [19, 20]. Идеи Шоттки о вакансионном легировании металлов были развиты в работах группы Ю. П. Гуля (см., например, [21]). На возможную роль вакансий в сдвигах и мартенситных превращениях в поверхностных слоях металлов, находящихся в неравновесных условиях, указывалось в работах [22, 23].

В настоящей работе рассмотрен новый подход к исследованию и описанию условий мартенситообразования в *неравновесных* системах «Fe-*v*» и «Fe-*C*-*v*» под действием упругих напряжений, обусловленных влиянием температур, давлений, легирования, закалки, деформаций или облучения.

2. ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ ПЕТЛИ ГИСТЕРЕЗИСА

Базисом нашего подхода является диаграмма ГЦК \leftrightarrows ОЦКперехода, которая имеет вид петли гистерезиса. При построении диаграммы мы руководствовались тремя основными положениями:

– кристаллография превращений соответствует схеме Бейна (рис. 1, *a*) для идеального монокристалла;

– деформация бейновского объема отвечает минимуму изменения $\Delta V/V$ при фазовом переходе;

– относительный объем фазового несоответствия ($\Delta V/V$) обусловлен только вакансиями, которые либо поглощаются, либо выделяются при фазовом превращении.

Если третье положение постулируется, то два первых мы использовали для выбора кристаллографических конфигураций ГЦК ОЦК-превращений. Не исключая, что среди множества возможных способов деформации справедливы и иные, мы остановились на следующих двух:

– объем Бейна деформируется в сфере (при $D_{c\phi} = \text{const}$) по плоскости $(101)_{\gamma} || (112)_{\alpha}$ в направлении $<101>_{\gamma} || <111>_{\alpha}$ (рис. 1, б);

– объем Бейна деформируется между параллельными плоскостями $(111)_{\gamma} \| (101)_{\alpha}$ (при h = const) в направлении $<112>_{\gamma} \| (101)_{\alpha}$ (рис. 1, *e*).

Для каждой из конфигураций изменение относительного объема $(\Delta V/V)$ может быть вычислено как функция некоторого угла φ , который составляет направление (ребро) <001> элементарной *объемно*центрированной ячейки (и в феррите, и в аустените) с предполагаемой кристаллографической плоскостью сдвига, двумя вариантами:

$$rac{\Delta V}{V} = \mathbf{1} - rac{V_{\gamma}}{V_{_{\mathrm{M}}}},$$

где V_{γ} и V_{M} — объемы аустенитной и мартенситной ячеек соответственно;

$$\frac{\Delta V}{V} = 1 - \frac{V_{\rm M}}{V_{\rm q}},$$

где V_{α} — объем ячейки феррита.

Первый вариант — это изменение $\Delta V/V$ при прямом $\gamma \leftrightarrows \alpha$ -превращении, а второй — при обратном. Все четыре варианта расчетов сводятся к двум элементарным соотношениям:

$$\frac{\Delta V}{V} = 1 - \frac{1}{2\sqrt{2}\cos^2\varphi\sin\phi},\tag{1}$$

$$\frac{\Delta V}{V} = 1 - \frac{3\sqrt{3}\cos^2\varphi\sin\varphi}{2}.$$
 (2)

Каждое из соотношений отвечает прямому и обратному γ ≒ α-превращениям, но с различной кристаллографией (см. конфигурацию на рис. 1) так, что прямые и обратные превращения с одинаковой кристаллографией описываются различными соотношениями.

По условиям построения, углы φ и φ' (см. рис. 1) хотя и изменяются в одних пределах (от 35°15′ до 45°) различны. Направления их изменений противоположны при одинаковых направлениях изменений $\Delta V/V(\varphi)$. Учитывая кристаллографические различия выбран-



Рис. 1. Тетрагональный объем Бейна (*a*); деформация объема в сфере ($D_{c\phi} = const$) по плоскости $(101)_{\gamma} || (112)_{\alpha}$ (*b*); деформация объема между параллельными плоскостями (h = const) ($111)_{\gamma} || (101)_{\alpha}$ (*b*). Тетрагональность мартенсита в промежутке между ГЦК- и ОЦК-состояниями определяется как отношение параметров его решетки c/a ($c = a_{\gamma}$ и $a = a_{\gamma}/\sqrt{2}$). В указанном промежутке она изменяется в линейной пропорции от 1 до 1,4142.

ных нами механизмов $\gamma \leftrightarrows \alpha$ -превращений, графическое построение соотношений (1) и (2) мы выполнили дважды с изменением начала отсчета углов φ на противоположное.

На диаграмме (рис. 2) видно как две пары кривых объединяются в виде двух петель гистерезиса («правая» и «левая»). Такое объединение соответствует тому, что процессы прямых и обратных превращений по единому механизму оказываются неразрывными и протекают по замкнутому циклу вдоль петли гистерезиса. Петли абсолютно идентичны. Поэтому для исследований пригодна любая из двух петель, описывающая изменение $\Delta V/V(\varphi)$.



Рис. 2. Полная диаграмма $\gamma \leftrightarrows \alpha$ -фазовых превращений в тройной системе «железо-углерод-вакансии». І и II — ветви петель гистерезиса, построенные по соответствующим соотношениям с измерением направления отсчета угла φ ; OQM — линия, отвечающая истинной оси температур; -50°C, 20°C, 910°C — углеродные изотермы; *G* и *H* — точки напряженных состояний, отвечающие началу максимальных векторов нормальных напряжений $\gamma \leftrightarrows \alpha$ -превращений при сжатии (*G*) и растяжении (*H*); δ и ω напряженные состояния системы при заданной температуре (углеродная изотерма 20°C).

3. ПОСТРОЕНИЕ «ТЕМПЕРАТУРНО-СИЛОВОГО» ПОЛЯ

Начнем исследования с нормировки поля, в котором построена наша диаграмма. Напомним, что по определению [24]

$$rac{\Delta V}{V} = 3 igg(rac{\Delta l}{l} - rac{\Delta a}{a} igg) = c_v - c_i,$$

где a — параметр решетки кристалла, l — длина образца, c_v — концентрация вакансий, c_i — концентрация междоузельных атомов. Поскольку для металлов $c_v >> c_i$, то $\Delta V/V \approx c_v$.

В то же время $\sigma_n = K(\Delta V/V)$, где K — модуль объемного растяжения (сжатия); σ_n — нормальные напряжения. Поэтому ось $\Delta V/V$ может быть нормирована как относительно c_v , так и относительно σ_n . Если вертикаль нашей диаграммы соответствует нормальным напряжениям (σ_n), то естественно полагать, что перпендикулярная к ней ось углов φ одновременно является и осью тангенциальных (σ_t) напряжений.

Дополним нашу петлю гистерезиса зависимостью $\Delta V/V(\varphi)$ (где φ теперь является функцией содержания углерода в железе), взятой из экспериментальных данных об изменениях параметров решеток аустенита и мартенсита в зависимости от концентрации углерода в железе [25]. Вычисленные из экспериментальных кривых значения $\Delta V/V(\varphi)$ пропорционально укладываются на прямую линию *FA* (рис. 3). Полагая, что линейная зависимость $\Delta V/V$ от содержания углерода в железе сохраняется и для более высоких концентраций, мы продолжили шкалу концентраций углерода в область высоких значений угла φ . Связь концентраций углерода с $\Delta V/V$ позволяет нормировать ось σ_t , т.е. построить «силовое» поле.

Чтобы преобразовать «силовое» поле в «температурно-силовое» поле $\gamma \leftrightarrows \alpha$ -превращений в железе, необходимо знать зависимость $\Delta V/V(\varphi)$ при различных температурах. Линия FA нашей диаграммы соответствует изменению $\Delta V/V(\varphi)$ при 20°С (*двадцатиградусная углеродная изотерма*). Используя справочные данные [26] о коэффициентах термического расширения для закаленных сплавов Fe-C с содержанием в них углерода от 0 до 1,5 вес.% С, можно вычислить $\Delta V/V$ для различных температур от 20 до 1000°С.

В области указанных концентраций углерода результаты вычислений вплоть до 700°С укладываются на линии (углеродные изотермы), параллельные линии FA. С ростом температуры зависимости $\Delta V/V(\phi)$ в линейной пропорциональности смещаются в сторону более высоких значений. На рисунках 2 и 3 (для примера) приведены зависимости $\Delta V/V(\phi)$, вычисленные для различных температур. Таким образом, мы нанесли на диаграмму сетку температур и тем самым завершили построение «температурно-силового» поля.

По построению петля гистерезиса (исходная) — это непрерывный

спектр ОЦТ-состояний, которые возникают в решетках идеальных монокристаллов аустенита или феррита под действием изменяющихся упругих напряжений растяжения или сжатия, внутренних или приложенных извне. Понятно, что каждая точка петли гистерезиса в поле упругих напряжений может быть определена соответствующими значениями нормальных и тангенциальных напряжений (иначе, действующим тензором напряжений).

В «температурно-силовом» поле петля приобретает новое качество — теперь это спектр напряженных состояний, возникающих под действием давлений и температур. Для идеального монокристалла



Рис. 3. Петля гистерезиса («правая») и ее изолинии: AF — изотерма (одноосное растяжение-сжатие); CF — изобара (чистый сдвиг); MF — изохора (всестороннее растяжение-сжатие); ik — произвольный вектор напряжения мартенситного $\gamma \leftrightarrows \alpha$ -превращения; $\sigma_n = \sigma_n^{(v)} + \sigma_n^{(C)}$ и $\sigma_t = \sigma_t^{(v)} + \sigma_t^{(C)}$ нормальнее (σ_n) и тангенциальные (σ_t) составляющие вектора ik; символы «v» и «С» обозначают вакансионную и углеродную части составляющих соответственно. Линия M-R определяет зависимость температуры начала мартенситных превращений M_s от степени тетрагональности решетки кристалла. Сплошная линия — расчетная по данной модели, точки на линии взяты из работы [25].

T, ℃	c_v , об. $\%$	σ_n , кгс/мм 2	С, вес.%
1	0,00461	0,738	0,00494
216,7	1	160,0	1,07
1,354	0,00625	1	0,00669
202,5	0,9346	149,5	1

ТАБЛИЦА 1. Соотношения между некоторыми величинами «температурно-силового» поля.

чистого железа исходная петля гистерезиса является единственным путем упругих деформаций, вдоль которого мартенситные превращения возможны только как перескоки с одной ветви петли гистерезиса на противоположную ветвь под действием накапливающихся упругих напряжений. Любому отклонению от этого пути будет сопутствовать предварительная пластическая деформация, образование иной петли гистерезиса и только потом накопление упругих напряжений, и мартенситный переход, но уже во вновь образованной петле. Из диаграммы (рис. 3) напрямую следуют связи между основными термодинамическими величинами: температурой (T), давлением (P), изменением объема фазового несоответствия (V), который поглощается ферритом либо мартенситом или выделяется в аустените, и определенной концентрацией вакансий (c_v). Соотношения между всеми величинами приведены в таблице 1.

Как будет показано далее, важнейшей характеристикой нашего поля является степень тетрагональных (ОЦТ-) искажений (тетрагональность), которые испытывает объем Бейна (см. рис. 1) в процессе фазовых превращений под действием упругих напряжений или в результате легирования. Обычно тетрагональные искажения, возникающие при легировании элементами замещения, измеряются отношением ($\Delta a/a$) изменения параметра кристаллической решетки к его исходному значению. В таком случае тетрагональность может изменяться от нуля как в сторону положительных, так и в сторону отрицательных значений. Для нашего поля $\Delta a/a$ пропорционально $\Delta V/V$. В то же время существует тетрагональность, обусловленная легированием элементами внедрения и их упорядочением, например, тетрагональность мартенсита, которая связана в сталях с углеродом и, обычно, определяется отношением параметров решетки (c/a). В промежутке между ОЦК-<u>и</u> ГЦК-состояниями в нашем поле она изменяется линейно от 1 до $\sqrt{2}$.

4. СВОЙСТВА ПЕТЛИ

Петля гистерезиса обладает следующими свойствами:

– процесс $\gamma \leftrightarrows \alpha$ -превращений по одному и тому же механизму развивается по замкнутому циклу вдоль петли гистерезиса, подчиняясь уравнениям непрерывности так, что если прямое $\gamma \leftrightarrows \alpha$ превращение протекает вдоль верхней ветви петли гистерезиса, то обратный $\alpha \rightarrow \gamma$ -переход осуществляется вдоль нижней (и наоборот);

- всегда точка *О* — начало, а точка *М* — окончание прямого превращения (и наоборот);

 всегда направление роста гидростатических растягивающих напряжений совпадает с ростом температур, а рост сжимающих соответствует их снижению;

– петля гистерезиса делит условно (условно потому, что если петля описывает переход ОЦК \rightarrow ГЦК, то однофазные области поменяют свое положение на противоположное) все поле напряженных состояний на три области:

1) область над верхней ветвью петли — область существования напряженных состояний однофазного аустенита,

2) область под нижней ветвью — область напряженных состояний однофазного феррита,

3) область внутри петли гистерезиса — область напряженных состояний двухфазных $\gamma + \alpha$ -систем (или многофазных с учетом карбидов) (см. табл. 1 и 2);

– из любой произвольно выбранной точки петли возможен прямой или обратный $\gamma \leftrightarrows \alpha$ -переход «скачком» с одной ветви на другую под действием упругих напряжений. Для перехода достаточно, чтобы вектор действующих напряжений или любая его составляющая начинались на одной ветви петли гистерезиса, а заканчивались на противоположной.

Последнее свойство петли гистерезиса относится к бездиффузионным мартенситным превращениям. Направление силового вектора, под действием которого происходит образование мартенсита (см. рис. 3), по-видимому, определяет его габитус и, как следствие,

С, вес.%	γ _{ост} , % [9]	γ _{ост} , % (расчет)
0,6	2 - 3	—
0,8	3-6	—
1,0	6 - 15	$\cong 15$
1,2	9-30	$\cong 30$
1,4	30 - 50	$\cong 40$
1,6	50-80	$\cong 65$

ТАБЛИЦА 2. Содержание остаточного аустенита в закаленных сталях в зависимости от концентрации углерода.

полюсную фигуру кристаллогеометрических связей между решетками мартенсита и исходного аустенита. Об этом свидетельствуют экспериментальные данные и теоретические исследования, приведенные в литературном обзоре к данной статье [4], [9]. Любые ориентационные соотношения будут реализоваться при направлениях силового вектора, лежащих в промежутке между направлениям чистого сдвига и направлением действия нормальных напряжений. Это объясняется тем, что всегда силовой вектор, соединяющий две точки, лежащие на противоположных ветвях петли гистерезиса, определенным образом связан с кристаллографией ОЦТ-объема.

Кратчайший силовой вектор превращений, перемещаясь от центра диаграммы к любой критической точке O или M, испытывает *ротацию* (рис. 4). Поэтому от того, в какой области «температурносилового» поля и под действием каких напряжений происходит пе-



Рис. 4. Схема определения спектров напряженного состояния кристалла в зависимости от температуры и ротация минимального вектора превращений *nm* при приближении к критической точке *M*. Отрезки изотерм $\delta-\omega$ и $\delta'-\omega'$ соответствуют изменению спектров при изменении температуры кристалла. Линии $h-\omega$ и $H-\lambda$ соответствуют сдвиговым компонентам тензора напряжений. Линии H-h и $\lambda-\delta'$ соответствуют нормальным компонентам тензора напряжений.

реход, зависит и кинетика образования мартенситов (в соответствии с классификацией Курдюмова — атермическая, взрывная, изотермическая). Любой силовой вектор, который описывает условия прямого или обратного мартенситного превращения в сталях, может быть разложен на составляющие $\sigma_n = \sigma_n^{(C)} + \sigma_n^{(v)}$ и $\sigma_t = \sigma_t^{(C)} + \sigma_t^{(v)}$. Здесь символ «С» соответствует углеродной части напряжений превращения, а символ «v» — вакансионной (как это описано в [16]; см. рис. 3).

По определению каждая точка поля (в том числе и точки исходной петли гистерезиса) соответствует определенному структурнофазовому напряженному состоянию системы «железо-вакансии» при заданном давлении и температуре. Каждое такое состояние лежит на пересечении изолиний, принадлежащих трем основным семействам:

1) изотермы (семейство наклонных параллелей) — линии, соеди-



Рис. 5. Графическое определение точек напряженных состояний δ , ω и Δ для различных петель (систем) и соотношения фаз γ и α : отрезок ($\Delta - a$) — γ фаза (остаточный аустенит); отрезок ($\Delta - b$) — α -фаза (феррит). Если точка Δ лежит вне коноды (a-b), то система на 100% однофазна (в примере, представленном на рисунке, в точке Δ система на 100% состоит из α -фазы). Линия Z — линия, вдоль которой отношение $\Delta a : \Delta b = \alpha : \gamma = 1 : 1$.

няющие все напряженные или структурно-фазовые состояния, возможные при заданной температуре, например, с различным содержанием углерода;

2) изобары (семейство горизонталей) — линии, соединяющие все состояния системы, возможные при заданном гидростатическом давлении;

3) изохоры (семейство вертикалей) — линии, соединяющие всевозможные состояния, объемные изменения в которых не зависят от ориентации кристаллов в силовом пространстве, так как фазовые превращения происходят под действием только нормальных напряжений (σ_n).

Каждое семейство изолиний связано в нашем «температурносиловом» поле с определенным тензором напряжений (см. рис. 3):

– изотермы — одноосное растяжение (сжатие);

– изобары — чистый сдвиг;

– изохоры — гидростатическое растяжение (сжатие).

Внутри исходной петли гистерезиса можно выделить еще одно семейство изолиний — линии постоянного фазового состава. Эти линии начинаются и заканчиваются в точках O и M и в любой своей точке удалены от ветвей петли в одинаковой пропорции. Значит, каждой точке пространства внутри петли отвечают не только определенное напряженное состояние, но и определенный фазовый состав. Изобара (или конода), проведенная через любую точку Δ нашего поля, делится этой точкой по правилу рычага [25] так, что отрезок $a-\Delta$ соответствует содержанию в сплаве аустенита, а отрезок $\Delta-b$ — феррита. Любая точка, лежащая вне исходной петли гистерезиса, отвечает однофазному состоянию данной системы. На рисунке 5, для примера, изображены различные петли и их коноды, а также линия Z, вдоль которой отношения фаз — γ : $\alpha = 1:1$.

Вычисленные по нашей диаграмме содержания остаточного аустенита в закаленных сплавах железа с углеродом находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными (см. табл. 2).

5. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

5.1. Составляющие «температурно-силового» поля

В теории порообразования в металлах и сплавах под облучением существует некий парадокс. С одной стороны, процесс нуждается в избыточной концентрации вакансий. Однако избыточная концентрация вакансий порождает сжимающие напряжения, которые, чем выше, тем сильнее подавляют образование пор. Замечательной иллюстрацией этого эффекта являются известные эксперименты по взаимной диффузии в металлах и сплавах. Так, для диффузионных пар «Cu-Ni» и «α-латунь-медь» напряжения гидростатического сжатия, полностью запрещающие порообразование по оценкам [29], составляют $10^7 - 10^8$ дин/см², а для большинства других пар оказываются на уровне 10¹⁰ дин/см². Такие же оценки запрещающих давлений дает и [27]. Эта величина находится в хорошем соответствии с величиной давлений (12,5 ГПа) и температур (порядка 600°С), при которых завершается $\alpha \rightarrow \varepsilon$ -превращение в чистом железе [8]. Такие же величины давлений и температур соответствуют завершению фазового перехода и на нашей диаграмме (точка М на рис. 3). Очевидно, совпадение запрещающих порообразование давлений [27, 29] с экспериментальными значениями давлений завершения $\alpha \to \epsilon$ -превращений [8, 35] и полученными нами величинами давлений, запрещающих мартенситные превращения в железе, не случайно. С другой стороны, растяжения повышают уровень равновесной концентрации вакансий, а это означает, что в материале возникает вакансионная недостаточность. Несмотря на то, что в условиях действия тензора гидростатических растягивающих напряжений вакансии, необходимые для образования пор, отсутствуют, скорость процесса с ростом растягивающих напряжений возрастает [30].

Если процесс зарождения пор и микротрещин вполне может быть гомогенным вблизи предела прочности, то их возникновение при напряжениях значительно меньших этого предела прямо указывает на то, что механизм может быть только гетерогенным (диффузионное образование пор или трещин равносильно саморазрушению). Среди возможных механизмов гетерогенного порообразования особое место принадлежит мартенситным фазовым превращениям, поскольку они могут протекать с большими объемными изменениями, обусловленными поглощением или выделением вакансий.

Убедительным подтверждением участия вакансий в мартенситных фазовых превращениях являются результаты работы [31], выполненные на облученных сталях и сплавах титана, в которой демонстрируется обратный эффект — роль закалочных напряжений сжатия в растворении вакансионных комплексов, созданных облучением до дозы 10^{21} нейтрон/см². Именно закалка, в результате которой возможны процессы прямых мартенситных превращений под действием сжимающих напряжений, способствует растворению вакансионных комплексов, созданных облучением и ответственных за деградацию механических свойств сталей и сплавов.

Построение петли гистерезиса было основано на трех принципах. Один из них — постулат об обязательном участии вакансий в фазовых превращениях. На самом деле исходная петля гистерезиса была рассчитана, как упругие деформации идеальной объемноцентрированной ячейки кристалла при ее ГЦК-ОЦК-превращениях. Чтобы привести в соответствие постулат и построение, необходимо нормировать упругие деформации объема кристаллической ячейки, обусловленные фазовыми превращениями, в единицах c_n , что и было выполнено при построении «температурно-силового» поля. Справедливость такого подхода подтверждается теоретической работой [32]. Рассматривая вакансии в кристаллах вблизи абсолютного нуля температур, авторы полагали, что вакансия, как квантовый объект, представляет собой волну энергии, «размазанную» по всему объему кристалла. Мы считаем, что в практическом понимании такую волну можно представить только как упругую деформацию кристаллической решетки. На самом деле она не «размазана». Как квантовый объект следует рассматривать не вакансию, а ее квазичастицу — элементарный акт изменения колебательного спектра атома решетки, вызванный изменением (квантом) внутренней энергии системы. Складываясь, с ростом внутренней энергии, кванты порождают вакансии, как точечные дефекты. Поскольку упругость кристаллических тел присуща им вплоть до температур плавления, то и вакансионные кванты существуют не только вблизи абсолютного нуля температур. Поэтому нормировка упругого поля напряжений и связанных с ними деформаций кристаллической ячейки в единицах с, может быть оправдана.

Поля упругих напряжений изначально являются дальнодействующими и могут быть как растягивающими, так и сжимающими. Результирующее поле напряжений, образуемое вакансией как точечным дефектом, сжимающее, близкодействующее и распространяется не далее четвертой координационной сферы. Таким образом, постулат объединяет давно привычные представления о вакансиях, как о точечных дефектах, порождающих сжимающие напряжения, с представлениями о вакансиях, как об упругих деформациях растяжения идеальной кристаллической решетки. В этом проявляется дуализм природы вакансий. Более того, можно говорить об иерархии природы вакансий, имея в виду, что вакансии могут находиться в кристалле в виде:

- упругих волн;

– отдельных точечных дефектов;

– конгломератов (диски, дислокационные петли, поры, трещины). Каждое из состояний диктуется энергетической целесообразностью. Так, например, упругие волны сжатия стремятся превратиться в вакансии, как точечные дефекты, а растяжения, наоборот, переводят точечные дефекты, — вакансии, — в разряд упругих волн.

Столь подробное обсуждение этого вопроса связано с тем, что в мартенситных превращениях определяющую роль играют именно упругие напряжения и связанные с ними деформации, а вакансии, как точечные дефекты или их комплексы, возникают или исчезают в результате самого превращения. Величина накопленных упругих напряжений или деформаций к моменту превращения является мерой изменения фазового объема. Нормированное в единицах c_v , это изменение определяет число вакансий, поглощенных или выделившихся при образовании новой фазы.

Дуализм природы вакансий позволяет однозначно трактовать механизм образования мартенсита и в идеальных монокристаллах и в реальных кристаллических телах с различными структурными состояниями.

Дело в том, что в реальных кристаллических системах априори существует равновесная концентрация вакансий, в то время как в идеальных монокристаллах ни о каких вакансиях не может быть и речи. В реальных кристаллах концентрация вакансий может быть больше или меньше ее равновесного значения. Отклонения c_n от равновесных значений, определяют величину и знак (сжимающие или растягивающие) возникающих упругих напряжений. Например, в результате закалки либо высокоскоростного нагрева, или под воздействием гидростатических напряжений в кристаллических структурах изменяется уровень равновесной концентрации вакансий. Это способствует либо пересыщению кристалла вакансиями (при неизменной их концентрации), либо образует их дефицит. Как только в системе силовые условия оказываются достаточными для мартенситного превращения, в материале реализуется $\gamma \leftrightarrows \alpha_{w}$ -переход. Таким образом, мартенситные фазовые превращения — это способ релаксации накапливающихся упругих напряжений (например, в результате охлаждения при закалке), а не причина накопления напряжений, как это обычно считают. Если прямой мартенситный переход осуществляется под действием сжимающих упругих напряжений, то релаксация осуществляется поглощением накопившейся избыточной концентрации вакансий менее плотной, чем аустенит, ферритной фазой. Если обратное превращение развивается под действием растягивающих упругих напряжений, то релаксация обусловлена выделением недостающей концентрации вакансий за счет образования дополнительного объема пустоты (объем фазового несоответствия) и более плотной аустенитной фазы.

Как уже было сказано выше, в идеальном монокристалле действуют только упругие напряжения, а не вакансии в виде точечных дефектов. Тем не менее, точно так же как это описано выше, накопившиеся упругие напряжения растяжения при обратном мартенситном превращении должны порождать в идеальном монокристалле вакансионный комплекс.

При гидростатическом сжатии и низкой концентрации вакансий деформация идеального монокристалла подчиняется законам термодинамики, и α-фаза превращается в более плотную ε-фазу простым сдвигом. Петля гистерезиса описывает и этот процесс. Только в результате закалки (т.е. при одновременном изменении температуры и давления, другими словами, при изменении концентрации вакансий) чистого железа возможно образование в нем α -мартенсита [7] (в соответствии с P-T-диаграммой). Так, в работе [28] показано, что в результате закалки кристаллов чистого железа с высокими скоростями ($1100-3\cdot10^5$ град/сек) возникает так называемая «переохлажденная» γ -фаза, в которой наблюдаются фазовые $\gamma \rightarrow \alpha$ -мартенситные превращения. Температура начала образования мартенсита зависит от скорости закалки, но изменяется скачками (дискретно) так, что переход наблюдается при четырех (почти фиксированных) температурах: 820, 720, 540 и 420°C. Концентрация углерода в железе \cong 0,01%, а после отжига в вакууме не превышала 0,005%. Уже при 540°C образец почти весь претерпевал мартенситное превращение.

Учитывая все выше сказанное, можно утверждать: образование мартенсита в кристаллах железа неразрывно связано с закалочными вакансиями или, по крайней мере, с комплексами «углеродвакансия». Скорость закалки настолько велика, что точка напряженного состояния системы не успевает перемещаться вслед за температурой и давлением. Поэтому с ростом скорости охлаждения температура начала мартенситообразования снижается, т.е. наблюдается эффект подобный тому, который проявляется при увеличении содержания углерода в железе. Дискретный же характер ее снижения, по-видимому, связан с различиями в напряженных состояниях самой системы и кристаллографией совместимости решеток формирующегося мартенсита и матрицы при различных температурах.

Рассмотрение процесса образования мартенсита в идеальных кристаллах важно не только для теории. Трудно представить процесс зарождения коллективного (упорядоченного) перемещения атомов в кристалле, заполненном линейными, двумерными и объемными дефектами. В таком случае следует ожидать, что центрами зарождения (зародышами) мартенсита, вероятнее всего, являются микрообласти со структурой идеальных монокристаллов (зерна, блоки или ячейки), превращения в которых осуществляются под действием только упругих напряжений. Поскольку поиски зародышей мартенсита ведутся в дефектных областях кристаллов, то не удивительно, что они так и не увенчались успехом (см., например, [7]). Теория предсказывает, что плотность зародышей в сталях должна составлять 10⁷ см⁻³ выше температуры начала мартенситного превращения, а каждый вновь образованный кубический сантиметр мартенсита должен порождать 10¹⁰ новых зародышей [27]. Это означает, что если при плотности 107 см⁻³ обнаружить зародыш сложно, то после образования первых порций мартенсита поиск не может быть проблемой.

Основная составляющая нашего поля — диаграмма фазовых превращений, имеющая вид петли гистерезиса. Она построена на базе

двух кристаллографических конфигураций, каждая из которых включает элементы кооперативного сдвига в плоскостях мартенситообразования и двойникования (рис. 1). Хотя процессы протекают в различных плоскостях, оба они описываются одним и тем же аналитическим выражением (см. соотношения (1) или (2)). Это означает, что, по крайней мере, в идеальных монокристаллах энергии активации этих процессов равны, и они могут развиваться совместно, дополняя друг друга. И действительно, в сталях и сплавах на основе железа, практически всегда, образование мартенсита сопровождается двойникованием [6]. В то же время, схемы деформации (см. конфигурации на рис. 1) кристаллов предполагают, что деформация по плоскости двойникования тоже является способом образования мартенсита.

Вторая составляющая нашего поля — это температурные зависимости $\Delta V/V$ от содержания углерода в железе (углеродные изотермы). Они позволили в силовом поле построить сетку температур, определить направление действия основных векторов напряжений, нормировать «температурно-силовое» поле и преобразовать абстрактную диаграмму ГЦК \leftrightarrows ОЦК-переходов в реальную диаграмму $\gamma \leftrightarrows \alpha$ -фазовых превращений в идеальных монокристаллах железа.

Несмотря на то, что закаленные сплавы Fe–C позволили нам нормировать силовое поле по температуре, ни одна точка двадцатиградусной изотермы, в том числе и точка F, соответствующая напряженному состоянию закаленного чистого железа, не лежит на построенной для монокристаллов (исходной) петле гистерезиса. Повидимому, не совпадение точки F с точкой M связано с поглощением избыточной концентрации вакансий, возникающей ферритной фазой, и деформацией петли гистерезиса под действием сжимающих напряжений. Поэтому дальнейшие исследования были направлены на определение закономерностей этих деформаций.

5.2. Граничные условия

Если точки петли гистерезиса (исходной) — это упруго напряженные состояния идеальных монокристаллов железа, то все точки напряженных состояний, лежащие не на линии исходной петли гистерезиса — это структурно-фазовые состояния, возникающие в кристаллах железа в результате:

 пластических деформаций с образованием структурных дефектов (вакансий и междоузельных атомов, дислокаций и их ансамблей в виде границ блоков и зерен);

– распада и образования двухфазных систем под влиянием температуры и напряжений.

Через любую точку нашего пространства можно провести бесконечное множество петель гистерезиса, что вызывает определенные трудности для практического использования результатов данных исследований. Однако поведение петель и точек напряженного состояния подчиняется определенным закономерностям, определение которых позволяет ограничить все множество суперпозицией из трех петель гистерезиса, причем, одна из них исходная.

Ограничения можно сформулировать следующими принципами:

– поскольку основой всех рассматриваемых с самого начала и в дальнейшем систем является железо, то главным признаком принадлежности любой системы к указанной общности является наличие на ее петле гистерезиса хотя бы одной точки общей с исходной петлей;

– положение исходной петли всегда остается неизменным;

– все иные петли обязательно начинаются либо в точке O, либо в точке M;

- если точка напряженного состояния системы лежит на исходной петле, то из любой критической точки O или M можно провести через эту точку только одну дополнительную петлю;

-если точка напряженного состояния системы лежит не на исходной петле, то через нее из точки Oили M можно провести только две петли;

 – если система двухфазна, то точка напряженного состояния ее лежит внутри исходной петли, а петли, проведенные через нее, деформируются в различные фазовые области вверх и вниз от исходной петли;

– если система однофазна, то точка напряженного состояния ее лежит вне исходной петли, а обе петли гистерезиса, проходящие через нее, будут смещаться в область γ - или α -фазы, в зависимости от того, к которой из них принадлежит система (см. рис. 5).

Тот факт, что точка напряженного состояния любой системы одновременно принадлежит двум петлям, находится в соответствии со свойствами петли, описанными ранее. Именно поэтому в любой точке пространства фазовый переход в системе может быть продолжен либо вдоль нижней ветви одной петли, либо вдоль верхней ветви другой петли гистерезиса (рис. 5). Это соответствует двум различным механизмам превращения (см. свойства петли). И, наконец, из одной и той же точки напряженного состояния мартенситное превращение (и прямое, и обратное) в любой системе может быть осуществлено как при сжатии, так и при растяжении (см. там же).

Таким образом, из начала координат нашего «температурносилового» поля (из точки O или M) можно провести множество петель, заполняющих все пространство между вертикалями ГЦК- и ОЦК-состояний. Но если мы знаем всего два параметра, — тетрагональность и температуру системы, — мы можем определить точку напряженного состояния этой системы в нашем «температурносиловом» поле. Для описания термодинамических свойств системы, заданной определенной точкой этого пространства, достаточно двух петель, проведенных через эту точку, и третьей — исходной, построенной для монокристаллов.

5.3. Критические точки равновесия. Деформации, расщепление и вырождение петель гистерезиса

На исходной петле гистерезиса можно выделить четыре критических точки межфазного равновесия: O, M, G u H. Две из них — G uH являются точками касания *углеродных изотерм* верхней и нижней ветвей петли гистерезиса соответственно. Верхняя касательная и точка G отвечают максимальной температуре межфазного равновесия 912° С. Нижняя касательная и точка H соответствуют минимальной температуре существования упругих искажений в решетке идеального монокристалла железа. Две другие, — O u M, — близки к областям низко- и высокотемпературной отпускной хрупкости сталей, что вскрывает связь этих явлений (и хрупкости всех ОЦКметаллов и сплавов) с мартенситными превращениями.

Если наблюдать за поведением точек напряженного состояния любой системы в процессе роста температуры или растягивающих напряжений, то можно обнаружить, что перемещение изотерм через петлю гистерезиса начинается в точке Н и заканчивается в точке G. Изобары же начинают свое движение в точке O и заканчивают его в точке M. На самом деле, перемещение точек напряженного состояния вдоль петли гистерезиса неразрывно связано с согласованным движением изотерм и изобар. Другими словами, каждой точке петли гистерезиса (как и всего поля) соответствуют определенные значения температуры и давления. В процессе перемещения изолиний через петлю гистерезиса критические точки расщепляются (например, точка H образует точки δ и ω — точки пересечения изотерм с петлей) (см. рис. 4), а вдоль изолиний между этими точками возникает спектр точек напряженных состояний. Так, например, каждой точке расположенной между точками δ и ω вдоль изотермы соответствуют определенные значения давления и изменения объема (отклонение от ближайшей ветви петли гистерезиса). Это означает, что каждая точка спектра может быть представлена в виде потенциальной ямы, которую система должна преодолеть, прежде чем в этой точке начнется образование мартенсита.

Понятие о спектре напряженных состояний в любой кристаллической системе существует давно (см., например, [33, 34]), но такого наглядного его представления мы не встречали в литературе.

Напомним, что спектр напряженных состояний реальной системы никогда не может быть сведен к единственной точке. Достаточно сказать, что даже в идеальном монокристалле (в котором за спектр напряженных состояний отвечают только силы ПайерлсаНабарро) вблизи абсолютного нуля температур он не может быть сведен к единственной точке, поскольку подчиняется термическим флуктуациям колебательного спектра атомов кристаллической решетки. Спектр напряженных состояний реальных кристаллов значительно сложнее и шире, поскольку обусловлен не только силами Пайерлса, а и примесями, легирующими элементами, дислокациями и др.

В любом спектре точки δ и ω напряженных состояний (по крайней мере, одна из них) всегда оказываются ближе всех остальных к одной из критических точек O или M. Из диаграммы следует, что чем ближе напряженное состояние железа (см. на рис. 5 точки б или (ω) к точкам O или M, тем меньший вектор упругих напряжений необходим для осуществления прямого или обратного мартенситного перехода. Поэтому крайние точки спектра наиболее важны. Они определяют стартовые и финишные напряжения и температуру мартенситных превращений. В зависимости от положения изолинии в петле, преимущество на мартенситное превращение оказывается у той точки, которая находится ближе к критической. Именно в этой точке мартенситное превращение всегда начинается и, по мере накопления напряжений, например в процессе закалки, постепенно распространяется на весь спектр напряженных состояний. Значит, для определения «температурно-силовых» условий начала и окончания γ 🕁 α-мартенситных превращений в какой-либо системе достаточно знать положение точек δ и ω на петле гистерезиса при заданных температуре и давлении.

По определению (см. раздел 5.2), если точки напряженных состояний систем принадлежат вертикалям ГЦК- и ОЦК-состояний, то через них, как через точки О и М, может быть проведена единственная петля гистерезиса. Если в системе возникает под влиянием, например, давлений и (или) температуры тетрагональность, то ее точка напряженного состояния отклоняется от вертикали, перемещаясь вдоль своей собственной петли. Через эту точку всегда можно провести еще одну петлю гистерезиса. Иначе, с возникновением тетрагональности в системе исходная петля расщепляется и возникает парная ей, которая проходит через точку напряженного состояния δ (или ω). Каждой петле соответствует своя точка M (или F). Расстояние между этими точками двух петель определяет ши*рину* их расщепления (рис. 5, точки F' и F'') и величину упругих гидростатических напряжений, ответственных за новое напряженное состояние системы при заданных температуре и тетрагональности. Ширина расщепления может быть обусловлена концентрацией вакансий или упругих напряжений в чистом железе, а в сталях и сплавах может определяться концентрацией легирующих элементов и примесей в сумме с вакансиями, плотностью дислокаций и др. Чем больше изменение тетрагональности, тем больше ширина расщепления петель. Ширина расщепления петель связана с фазовым составом системы так, что ее длина, отложенная от точки F концентрационного треугольника ABF (рис. 3) вдоль его горизонтального катета FB (вдоль коноды), определяет точку Δ , а вместе с ней и фазовый состав системы при заданной температуре.

Диаграмма позволяет также определять смещение температуры $\gamma \leftrightarrows \alpha$ -фазового превращения железа в зависимости от внутреннего или приложенного извне гидростатического давления, пользуясь соотношениями между температурой и давлением (см. табл. 1). Например, повышение давления гидростатического сжатия (σ_n) на 160 кгс/мм² повышает температуру фазового превращения приблизительно на 216°C.

При определенных условиях деформируемые петли гистерезиса могут вырождаться в линию. Вырождение петель гистерезиса в линию означает, что энергии процессов, ответственных за фазовые превращения по выбранным нами механизмам (рис. 1, δ , e), выравниваются так, что переходы вдоль линии вырождения возможны только поатомные, а коллективные мартенситные — оказываются запрещенными. Особо следует подчеркнуть, что хотя петля гистерезиса рассчитывалась для $\gamma \leftrightarrows \alpha$ -превращений, она также описывает и все превращения $\alpha \rightarrow \varepsilon$, которые протекают с уменьшением объема при сжатии (превращения, соответствующие силовым векторам от чисто сдвигового до вектора, составляющего угол 45° с плоскостью образования α -мартенсита, или в направлении <001> феррита).

Как отмечалось в самом начале статьи, нами проверялись и иные схемы деформации кристаллов при $\gamma \leftrightarrows \alpha$ -фазовых превращениях. Оказалось, что выше исходной петли гистерезиса действуют механизмы $\gamma \leftrightarrows \alpha$ -превращений, отвечающие двум простейшим соотношениям, отличным от соотношений (1) и (2):

$$\Delta V / V = 1 - 2\sqrt{2} \sin^2 \varphi \cos \varphi, \qquad (3)$$

$$\Delta V / V = 1 - \frac{\sqrt{2}}{3\sqrt{3}\sin^2\varphi\cos\varphi} \,. \tag{4}$$

Диаграмма, построенная по соотношениям (3) и (4) в нашем «температурно-силовом» поле, — это новая петля гистерезиса, которая лежит выше исходной петли и имеет с ней единственную общую точку (точку O). Точка M новой петли соответствует гидростатическому растягивающему давлению в 37,5 ГПа, что совпадает с величиной сжимающих гидростатических давлений, при которых в ферритных сталях завершаются обратные $\alpha \rightarrow \gamma$ -мартенситные превращения [35].

Математическое моделирование с применением приведенных

выше формул показало, что обе системы петель трансформируются одна в другую через линию вырождения, которая является касательной к исходной петле в точке *О*. Петля гистерезиса, лежащая выше линии вырождения, находится в области температур > 912°C и связана с несколько иными механизмами деформации объема Бейна, которые мы пока не будем разбирать. Достаточно указать, что трансформация петель проходит с периодичностью в 25 ГПа.

Трансформация петель обладает симметрией, не зависящей от знака приложенных напряжений так, что и прямые и обратные превращения могут осуществляться как в полях сжимающих, так и растягивающих напряжений при одинаковых абсолютных величинах приложенного давления. Если в поле сжимающих напряжений образуется аустенит, а в поле растягивающих возникает феррит или мартенсит, то процесс подчиняется общепринятым представлениям о законах термодинамики фазовых переходов (при сжатии возникает более плотная кристаллографическая упаковка, при растяжении — менее плотная). Если же в поле сжимающих напряжений образуется мартенсит, а в поле растягивающих возникает аустенит, то справедливость законов термодинамики может быть «восстановлена» только образованием кластеров из междоузельных атомов или вакансий. Особый интерес для нас имеют два последних вида превращений. Они традиционны для железа и сплавов на его основе и протекают в области температур и давлений, совпадающих с эксплуатационными условиями работы изделий и конструкций, изготовленных из этих материалов. Поэтому в дальнейшем основное внимание будет уделяться этим двум видам превращений.

5.4. Хрупкость и сверхпластичность

Из диаграммы (рис. 3) следует, что если вектор накапливающихся нормальных растягивающих напряжений достаточно велик (равен или больше, чем расстояние между ветвями петли), то в ферритной системе происходит обратный мартенситный переход с образованием вакансионного кластера. Кластер, содержащий от нескольких вакансий до сотен, может образовывать пору или трещину (в зависимости от энергии дефекта упаковки и объема превращения).

Классические представления об элементарных актах разрушения на атомно-молекулярном уровне различают три основных вида зародышевых трещин [36, 37]: пора, упругая трещина и дислокационная трещина.

Роль микропор в разрушении металлов интенсивно изучалась, начиная с 50-х годов XX столетия (например, [38, 39]).

Если для описания механизмов образования дислокационной трещины предложен целый ряд дислокационных моделей (все они описывают образование трещин в условиях пластической деформации), то моделей описывающих возникновение пор и микротрещин в упругих полях напряжений, практически, не существует. В данной работе предлагается такая модель и, собственно, на ее основе построена петля гистерезиса ГЦК-ОЦК-фазовых превращений в поле упругих напряжений.

Любое увеличение свободной поверхности кристалла теория трактует как разрушение. Поскольку образование свободной поверхности, связанное с порой, происходит в поле упругих напряжений, то разрушение (т.е. образование поры) следует понимать как хрупкое. Тогда процесс приближения точки напряженного состояния системы под действием напряжений или температур к критической точке O или M следует понимать как процесс охрупчивания (т.к. процесс соответствует уменьшению напряжений образования поры или хрупкой трещины).

Используя соотношения, полученные в работе [15], мы рассчитали истинный объем вакансии, который она занимает в монокристаллах чистого железа ($\omega_v \approx 7,3 \text{ Å}^3$, что составляет 62% от объема атома в феррите и почти 66% в аустените) и оценили минимальный диаметр «идеального монокристаллика феррита», способного породить вакансионный кластер в сотню вакансий (сфера диаметром $\cong 40 \text{ Å}$). На самом деле, в железе кристаллик — не сфера, а, скорее всего, пластина. Поэтому размеры ее будут близки к оценкам размеров предполагаемого «зародыша» ($\cong 200 \text{ Å}$), выполненным в [6, 27], но плотность их заведомо должна быть выше, чем 10^7 см^{-3} . Связано это с тем, что не дефектные области кристаллических тел определяют их решетку, а именно области идеальной кристаллографии. Различные по размерам, они представляют собой готовый спектр активационных объемов и всегда существуют в реальных материалах.

Как показано в предыдущем параграфе, выше линии вырождения возникает новая петля гистерезиса, и действуют несколько иные механизмы фазовых превращений. Трудно представить способ механического нагружения всесторонним растяжением образцов чистого железа до напряжений в 37,5 ГПа (разве, что «принудительным» легированием), поэтому экспериментальная проверка в этом направлении крайне затруднена. Зато из диаграмм фазовых состояний легированных сталей следует, что при расширении области существования ферритной фазы при температурах $T \ge 912^{\circ}$ С на диаграммах состояния сплавов железа возникает область существования $\gamma \leftrightarrows \alpha$ -превращений в виде серпа (см., например, [40], с. 157, рис. 81). По-видимому, этот «серп» соответствует нашей петле гистерезиса, которая описывается соотношениями (3) и (4).

Расчеты изменения удельной потенциальной энергии $\Delta U = \sigma_n (\Delta V/V)$ вдоль петли гистерезиса обнаруживают два экстремума вблизи точек *G* и *H*. Поскольку петли деформируются от вырождения до вырождения, экстремумы проходят через максимумы. Предел прочности, определяемый точкой M на петле гистерезиса в максимуме изменения удельной потенциальной энергии ΔU_{max} , совпадает с оценкой напряжений хрупкого разрушения кристалла α -железа, выполненной на основе концепции критической плотности энергии, предложенной в работе [41] и рассчитанной для отрыва по плоскости (001): 17,2 ГПа. Эта величина не является константой и изменяется с деформацией петли гистерезиса. Так, если петля гистерезиса приближается к линии вырождения, напряжения разрушения оказываются порядка 22–23 ГПа.

Совпадение значений напряжений хрупкого разрушения, определяемых диаграммой, со значениями, полученными в работе [41], — еще одно убедительное подтверждение справедливости нашей модели хрупкого разрушения ОЦК-металлов и сплавов.

Если к кристаллу ОЦК-железа, напряженное состояние которого находится вблизи точки M (или O), приложить гидростатические сжимающие напряжения, то в соответствии с P-T-диаграммой [8] в нем образуется ε -мартенсит. Такой характер поведения железа, повидимому, обусловлен, с одной стороны, отсутствием вакансий в виде точечных дефектов, с другой, — анизотропией модулей упругости, которая порождает в плоскости (101) феррита сдвиговые напряжения. Это соответствует одной из выбранных схем деформации (см. рис. 1, e) и подтверждает справедливость построений. Активационный объем процесса и напряжения, необходимые для превращений, в этом случае малы, поэтому система способна деформироваться чистым сдвигом с признаками сверхпластичности.

В последнее время в технологиях обработки сталей и сплавов применяются способы деформирования их в условиях насыщения водородом. В соответствии с нашей диаграммой, насыщение материала водородом — это способ создания в нем, с одной стороны, гидростатических растягивающих напряжений, с другой (что более важно), образования тетрагональных искажений (подобно углероду, водород — элемент внедрения) вблизи критической точки О. Насыщенный водородом материал при испытаниях на разрыв хрупко разрушается, а под действием сдвиговых (тангенциальных) напряжений деформируется так же, как и при гидростатическом сжатии [43], с образованием ε-мартенсита и признаками сверхпластичности [42].

Таким образом, проявление сверхпластичности в ОЦК-металлах и сплавах соответствует принципам, заложенным в данной модели.

5.5. Определение температуры хрупко-вязкого перехода

В любой системе спектр напряженных состояний связан с ее потенциальной энергией. Как было сказано в предыдущем подразделе, изменение энергии чистого железа, измеренное вдоль исходной петли гистерезиса, имеет два экстремума потенциальной энергии монокристалла. Экстремум вблизи точки Н (обратный экстремуму, обнаруженному вблизи точки G) совпадает с минимумом внутренней энергии. В теории минимум потенциальной энергии системы отвечает минимальной работе хрупкого разрушения, а температура, соответствующая этому процессу, определяется как температура вязко-хрупкого перехода (T_x). Если к нижней ветви петли гистерезиса провести касательную, проходящую через точку минимума потенциальной энергии, то эта касательная укажет на шкале температур самую высокую температуру, при которой система в результате обратного мартенситного превращения разрушается абсолютно хрупко. Именно эта температура определяет T_x системы, фазовые переходы в которой описывает данная петля. Таким образом, задача определения $T_{\rm x}$ — это задача определения точки минимума потенциальной энергии любой ферритной (ОЦК-) системы на ее *петле гистерезиса* γ ≒ α*-фазовых превращений* (рис. 4).

При динамических испытаниях образцов на ударную вязкость в них (например, в образцах Шарпи или в круглых образцах с кольцевым надрезом), в области перед надрезом, формируется тензор гидростатических растягивающих напряжений. Системе в исходном (не нагруженном) состоянии при температуре испытаний на диаграмме отвечает определенная точка напряженного состояния (тетрагональность) и петля гистерезиса. Допустим, что точка напряженного состояния системы отвечает минимуму потенциальной энергии и совпадает с точкой Н (рис. 4). Поскольку пластическая деформация в области формирования шарового тензора растягивающих напряжений запрещена, релаксация напряжений не происходит, и они накапливаются. Как только вектор нормальных напряжений (σ_n) достигает верхней ветви петли (см. рис. 4, вектор *Hh*), в системе реализуется обратный мартенситный переход. Превращение происходит с образованием вакансионного кластера, который выделяется в виде трещины. Если трещина пересекает весь образец, его разрушение будет абсолютно хрупким. Эта схема разрушения реализуется только в монокристаллических образцах, в которых изотерма испытаний проходит через точку минимума потенциальной энергии системы.

Если изотерма испытаний лежит выше точки H, то она, пересекая петлю гистерезиса, образует спектр напряженных состояний от точки δ до точки ω . При испытании, как и прежде, тензор гидростатических растягивающих напряжений формируется вблизи точки H. В остальных точках спектра напряженных состояний в начальный момент испытания возникают и действуют тангенциальные напряжения, силовые вектора которых направлены к центру спектра. Чем шире спектр точек напряженного состояния, тем выше

тангенциальные напряжения, действующие на крайние точки (δ и ω). Обычно, в такой ситуации, прежде чем величина нормальных напряжений (σ_n) успевает достичь верхней ветви петли гистерезиса, тангенциальные напряжения (σ_t) оказываются больше предела текучести (о.2) материала. В соответствии с законом Шмида скольжение реализуется в наименьшем сечении образца, ориентированном под углом 45° к оси растяжения, т.е. в устье надреза. Пластическая деформация способствует быстрому размножению дислокаций и упрочнению материала. Предел текучести возрастает, спектр напряженных состояний сужается и в системе формируется новая петля гистерезиса. Для этой петли изотерма испытаний является касательной в точке *H* (рис. 4). Если в новом напряженном состоянии в точке Н силовой вектор гидростатического растяжения оказывается достаточным для $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения, система хрупко разрушается. Таким образом, всегда, когда изотерма испытаний пересекает петлю гистерезиса любой системы, ее хрупкому разрушению предшествует пластическая деформация. Поскольку спектр напряженных состояний в любой системе не может быть сведен в одну точку, абсолютно хрупкое разрушение практически получить невозможно.

Как показано выше, в точке *М* система находится в равновесии под действием гидростатических растягивающих и сжимающих напряжений. Охлаждаясь в процессе закалки, железо претерпевает фазовый $\gamma \rightarrow \alpha$ переход, который при невысоких скоростях охлаждения можно рассматривать как диффузионный. Как любой диффузионный процесс, фазовый $\gamma \rightarrow \alpha$ -переход должен протекать с участием вакансий. Поскольку процесс осуществляется при сжатии с образованием менее плотной фазы, чем исходная, естественно полагать, что закалочные вакансии исчезают в объеме новой фазы. Таким образом, можно считать, что новая фаза (феррит) при температурах ниже точки М стабильна и, по сути, является твердым раствором вакансий в железе. Поэтому точка М напряженного состояния чистого железа закаленного от высоких температур оказывается в точке F. Следовательно, через точку F проходит новая петля гистерезиса, отвечающая структурному состоянию феррита (см. рис. 5) при соответствующих температуре и давлении. Эта петля, так же как и исходная, является непрерывной совокупностью точек упруго напряженных состояний метастабильных фазовых состояний γ τα-превращения, а переходы между ветвями петли под действием упругих напряжений описывают мартенситные превращения в закаленном феррите. Изотерма, касательная к нижней ветви петли гистерезиса, близка к абсолютному нулю температур. Это расчетное значение $T_{\rm x}$ находится в хорошем соответствии с температурой вязко-хрупкого перехода в α-железе, приведенной в работе [44]. Некоторые различия в значениях $T_{\rm x}$ могут быть связаны с

различиями в чистоте используемого металла и методикой закалки в работах [25] и [44]. Для данных исследований принципиальное значение имеет только факт снижения T_x в результате закалки.

Отпуск закаленных кристаллов чистого железа будет сопровождаться возвратом петли к ее положению, рассчитанному для монокристаллов. Петли гистерезиса деформируются и при выдержке при любой температуре, при которой в металле возможны процессы релаксации напряжений и формирования иных структурно-фазовых состояний. Отжиг закаленного чистого железа при температурах достаточной диффузионной подвижности атомов решетки будет формировать в нем петлю гистерезиса так, что петля своей точкой F будет стремиться занять положение в месте пересечения изотермы отжига с осью ОЦК-состояний. В чистом железе формирование петель гистерезиса связано, главным образом, с формированием однофазных структур. Только в области температур и давлений, которую ограничивает петля гистерезиса, возможны двухфазные состояния.

Что касается влияния дислокаций, то расчеты показывают, что плотности дислокаций, способные оказать существенное влияние на деформацию петель ($\rho \approx 10^{13} \text{ см}^{-2}$), на порядок превышают их реальные значения. По этой причине T_x деформированного монокристалла железа существенно не отличается от $T_{\rm x}$, рассчитанного для идеального монокристалла. С позиций предлагаемой модели хрупкого разрушения это может быть объяснено тем фактом, что отдельные дислокации и даже границы блоков не являются препятствиями для мартенситных образований. Только границы зерен и фазовых выделений представляют для них непреодолимые барьеры. Поэтому измельчение зерна в структуре поликристаллов будет уменьшать размеры возникающих мартенситных пластин, а вместе с ними и размеры микропор и микротрещин при обратных превращениях. К сожалению, пока, отсутствие целенаправленных исследований не позволяет выполнить количественные оценки формоизменений петель гистерезиса ОЦК-ГЦК-фазовых превращений, но на качественном уровне следует ожидать, что влияние размеров зерна будет более существенным (по сравнению с плотностью отдельных дислокаций) на величину T_x , которая будет снижаться с уменьшением размеров зерна.

Предлагаемая модель не противоречит существующим дислокационным моделям хрупкого разрушения ОЦК-металлов и сплавов. Наоборот, она неразрывно связана с этими моделями. Так, если напряженное состояние системы находится и остается в процессе деформации на вертикали ГЦК-ОЦК-состояний, то хрупкость ее будет контролировать дислокационный механизм, а если система описывается расщепленными петлями гистерезиса, то разрушение будет контролировать механизм обратных мартенситных превращений.

Ранее мы подчеркивали, что важнейшей характеристикой любой системы является ее тетрагональность. Можно определять эту характеристику для любой системы, используя, например, рентгенографию. Зная одну из точек напряженного состояния любой системы (тетрагональность и температуру), можно построить в «температурно-силовом» поле ее петлю гистерезиса, отвечающую за обратный мартенситный переход в поле гидростатических растягивающих напряжений. Изотерма, проведенная как касательная к нижней ветви петли в точке минимума потенциальной энергии, определит T_x ферритной системы без применения разрушающих испытаний.

5.6. Деформация петель в сталях. Влияние легирования

Любая «углеродная» изотерма (линия, параллельная линии FA на рис. 3) — это совокупность точек напряженных состояний системы Fe-C, положение которых соответствует определенным концентрациям углерода в твердом растворе в железе и определенной величине тетрагональных искажений (тетрагональность) кристаллической решетки системы. Углерод — элемент внедрения. Как легирующий элемент в железе, он уникален, поскольку, находясь в твердом растворе, порождает тетрагональность системы, независимую ни от температуры, ни от приложенных извне давлений. С ростом содержания углерода в твердом растворе тетрагональность системы Fe-C, определяемая отношением c/a мартенсита, возрастает. По этой причине напряжение начала образования мартенсита в закаленных углеродистых сталях увеличивается, а температура снижается, что находится в соответствии с экспериментальными данными (см., например, [25]).

Подтверждением справедливости диаграммы являются результаты, представленные на рис. 3. Как видно из рисунка, с ростом содержания углерода температура начала образования мартенсита снижается. Экспериментальные и расчетные точки $M_{\rm H}$ (температура начала образования мартенсита) [25] укладываются вдоль нижней ветви исходной петли гистерезиса с отклонением < 150°C (кривая M-R). В соответствии с термодинамикой мартенситных превращений величина необходимого переохлаждения для активации процесса может достигать 250°C [45]. Таким образом, наблюдается неплохое согласие расчетов по диаграмме с теорией и экспериментом.

Предложенная диаграмма позволяет рассчитывать не только содержание остаточного аустенита в закаленных сталях (табл. 2), но и процентное содержание карбидов в отпущенных сталях. В прямоугольном треугольнике *FAB* (см. рис. 3), построенном на изолиниях, катет *AB* отвечает изохоре, проведенной через точку 6,67 вес.% С, т.е. точку, отвечающую содержанию углерода в цементите. Если длину AB принять за 100% Fe₃C, то изобары будут делить катет пропорционально концентрациям углерода и процентному содержанию цементита. Пропорции совпадают с теми, которые наблюдаются экспериментально [40] (см. табл. 3).

Поскольку исходная петля гистерезиса отвечает ГЦК ≒ ОЦКполиморфным фазовым превращениям без привязки к определенному металлу или сплаву, то диаграмма действительна не только для железа. Если даже в какой-то ГЦК- или ОЦК-системе полиморфизм не наблюдается, то это вовсе не означает, что его нет. Это может означать, что в системе с определенной кристаллографией иные фазовые состояния лежат за пределами применяемых на практике температур и давлений или уровня действующих внутренних упругих напряжений. Такие превращения называют скрытыми. Следует ожидать, что в области высоких давлений любые ГЦК- и ОЦКметаллы и сплавы должны испытывать полиморфные фазовые превращения.

Под действием гидростатических давлений сжатия или, например, при закалке некоторые стали и сплавы проявляют свойства абсолютной упругости. Другими словами, точка напряженного состояния таких систем при любых температурах и давлениях всегда находится на одной из вертикалей ГЦК- или ОЦК-состояний, а система не испытывает тетрагональных (c/a) искажений. Петля, подобно пружине, с изменением давления или температуры будет изменять свою форму, а при снятии внешнего воздействия возвращаться в исходное состояние. Абсолютно упругие материалы, как и их петли гистерезиса, после снятия нагрузки полностью восстанавливают свою форму. В таких материалах факт превращений может быть установлен только косвенно, как это, например, сделано в [35].

Эффект абсолютной упругости непосредственно связан с материалами, обладающими свойствами «запоминать» форму (см., например, [2]). В таких системах при низких температурах, когда отсутствуют пластическая деформация и диффузия, изменение формы возможно только за счет образования мартенсита под действием напряжений. До тех пор пока прямые и обратные мартенситные

Эксперимент [23]		Расчет	
С, вес.%	Fe₃C, об.%	С, вес.%	Fe ₃ C , об.%
0,38	5	0,35	5
0,7	10	0,75	10
2,0	30	2,14	28,53

ТАБЛИЦА 3. Содержание цементита Fe₃C в сплавах Fe-C с различным содержанием углерода.

превращения протекают «абсолютно» упруго, т.е. сохраняется когерентность границ между мартенситной фазой и матрицей, «снятие» напряжений (отогрев) будет способствовать полному восстановлению формы системы.

Таким образом, склонность ГЦК- или ОЦК-систем к мартенситным превращениям определяется их склонностью к образованию и накоплению тетрагональных искажений решеток, не зависимых от температуры хотя бы в области превращений и, например, связанных с упорядочением. Если в системе в результате любого воздействия не возникает тетрагональность, образование мартенсита в ней невозможно. По-видимому, все экспериментальные данные о мартенсите в чистом железе связаны с присутствием (в очень малых количествах) примесей углерода, который порождает тетрагональные искажения решетки железа и при высоких скоростях закалки способствует образованию мартенсита вблизи точки M. Этот вывод находит подтверждение в работе [46], в которой авторы сообщают об образовании мартенсита закалки в железе с содержанием 0,0017% С. Температура образования мартенсита около 750°С.

В некоторых легированных аустенитных сталях мартенсит закалки не возникает при глубоком охлаждении. Эти стали относятся к классу «переохлажденных» аустенитов. Однако при отогреве таких систем в них может возникать тетрагональность, обусловленная распадом комплексов «вакансия-углерод», который протекает с упорядочением углерода в поле растягивающих напряжений. При накоплении достаточных упругих растягивающих напряжений в них может реализоваться прямое мартенситное превращение, классифицируемое как «изотермическое» [47].

Таким образом, стабильность аустенитных сталей (и не только при закалке) определяется тем, насколько легирующие элементы способны поддерживать в сталях неизменной тетрагональность.

Обычно, закалкой в аустенитных сталях типа OX18H10T получить α-мартенсит очень сложно. Углерод в процессе закалки образует комплексы с вакансиями и не способен создать тетрагональных искажений. Однако в результате пластической деформации при комнатных температурах образуется и накапливается так называемый деформационный α-мартенсит [48]. Если углерод при закалке не порождает тетрагональных искажений, то они возникают в результате образования на начальных стадиях деформации когерентных пластин ε-мартенсита. По-видимому, образование εмартенсита провоцирует распад комплексов «углерод-вакансия» и переход углерода в тетраэдрические положения, а освобождающиеся вакансии порождают сжимающие напряжения. Именно поэтому в пластинах или вблизи пересечения пластин ε-мартенсита и возникает деформационный α-мартенсит.

Интересное превращение наблюдается в той же системе X18H10T

в процессе катодного распыления [49]. Осаждение на подложку приводит к полному превращению аустенитной стали в феррит с элементным составом X18H10T. Образование феррита может быть следствием только накопления упругих напряжений, близких по величине к 12,5 ГПа (без учета влияния вакансий и легирования), возникающих в пленках при осаждении.

По определению исходная диаграмма ограничивает двухфазную область ($\gamma + \alpha$) состояний чистого железа. В чистом железе химический состав фаз не изменяется и образование той или иной фазы обусловлено только величиной упругих внутренних напряжений, а точнее, объемными искажениями системы, связанными с вакансиями. В таком случае тетрагональность чистого железа зависит от отношения $\Delta a/a$, определяется положением точки M относительно исходной петли и всегда находится на вертикали ОЦК-состояний. Иначе говоря, система всегда остается однофазной — либо аустенитной, либо ферритной. Но если в системе возникают тетрагональные искажения, то ее точка напряженного состояния оказывается смещенной от вертикали и через нее можно провести две петли гистерезиса, т.е. наблюдается расщепление петли гистерезиса. Если точка напряженного состояния смещается от вертикали внутрь исходной петли — система заведомо двухфазна. Если точка напряженного состояния оказывается в однофазной области диаграммы, то ее фазовый состав определяется шириной расщепления петель так, как это описано в п. 5.3. Петли гистерезиса $\gamma \leftrightarrows \alpha$ -фазовых превращений в двухфазных системах на самом деле должны представлять собой суперпозицию превращений в каждой подсистеме.

На рисунке 6 для примера приведена одна из экспериментальных петель гистерезиса двухфазной системы [50]. Петля, без сомнений, является суперпозицией из петель двух подсистем. Одна из них берет начало вблизи нуля деформаций и заканчивается при температуре около 800° С, а вторая располагается в области температур от 250° С до 900° С. Нет смысла четко разграничивать петли между собой по той причине, что вся система в процессе нагрева и охлаждения испытывает существенные структурно-фазовые изменения, которые приводят к деформациям петель каждой подсистемы. Стоит только указать, что экспериментальная петля гистерезиса демонстрирует путь точки напряженного состояния, общей для двух подсистем (точка пересечения петель), под действием температуры. Таким образом, экспериментальные кривые дилатации сталей являются одним из подтверждений справедливости наших построений.

В технике всегда был и остается актуальным вопрос долговечности конструкций. В последнее время прогнозирование долговечности конструкций развивается с использованием концепции предельного накопления внутренней энергии [51]. Недостатком этого подхода является то, что в нем задача решается глобально и требует



Рис. 6. Диаграмма превращений стали DIN1.4922, полученная с помощью дилатометрии. $M_{\rm s}$ и $A_{\rm c1}$ — температуры превращений при охлаждении и нагреве соответственно.

учета множества различных параметров. Из-за этого конкретные задачи решаются с большой долей неопределенности, что мало способствует уточнению расчетов конструкций на прочность.

Используя один из возможных механизмов хрупкого разрушения ОЦК-металлов и сплавов при решении конкретной задачи о мартенситных фазовых превращениях, нам удалось отыскать единственный параметр — тетрагональность, как крайнюю точку спектра напряженных состояний любой системы на основе железа. Определяя экспериментально тетрагональность отношением параметров решетки Бейна (или c/a мартенсита), мы можем строить петли гистерезиса. Положение петель в «температурно-силовом» поле автоматически учитывает влияние всех параметров (легирования, структуры, фазового состава и др.) на состояние системы, а положение *точки напряженного состояния (тетрагональности)* в «температурно-силовом» поле, определенное во времени в процессе эксплуатации конструкции, позволит прогнозировать долговечность этой конструкции.

5.7. Сравнение результатов модельных расчетов с экспериментальными данными

Справедливость модели подтверждает следующее.

1. Соответствие расчетов остаточного аустенита (табл. 2), цементита (табл. 3) и температур (M_s) (начала мартенситных превращений) (рис. 3) по нашей диаграмме с экспериментальными данными, полученными для закаленных сталей с различным содержанием углерода, приведенным, например, в монографии М. Гуляева [25] и др.

2. Соответствие расчетных и экспериментальных данных зависимостей температуры хрупко-вязкого перехода от различных параметров.

2.1. Зависимость от содержания углерода. Как следует из нашей диаграммы, с ростом содержания углерода в твердом растворе в закаленных сплавах Fe-C петли расщепляются и тем больше, чем больше содержание углерода. Как пример расщепления петель, можно рассматривать петли, приведенные на рис. 5. Одна из них проходит через точку M, другая — F'.Общая точка пересечения этих петель, a', определяет тетрагональность системы, т.е. степень отклонения точки напряженного состояния системы от вертикали ОЦК-состояний.

Температуру T_x контролирует верхняя петля, так как она описывает обратные мартенситные превращения под действием растягивающих напряжений. С ростом тетрагональности (увеличение расщепления петель) верхняя петля будет смещаться в сторону роста температуры. Вместе с деформацией петли будет происходить увеличение угла наклона касательной, проведенной через энергетический минимум петли (точка H на рис. 4), и согласно нашей модели (см. раздел 5.5) T_x системы будет возрастать. Это находится в соответствии с данными экспериментов, проведенных на чистом железе, в которых обнаружен рост T_x от концентрации углерода в пределах его растворимости [44].

Таким образом, данная модель адекватно описывает экспериментальные результаты зависимости T_x от концентрации углерода в твердом растворе железа.

2.2. Зависимость от температуры закалки. Экспериментальные данные, приведенные в этой же работе [44] показывают, что T_x закаленного чистого железа находится вблизи абсолютного нуля температур. Это соответствует данной модели, в которой расчетное значение T_x , определяемое по касательной к нижней ветви петли гистерезиса, также находится вблизи абсолютного нуля температур (см. с. 44 данного текста).

2.3. Зависимость от размера зерна. Обсуждать вопрос о влиянии размеров зерна в сталях на их температуру хрупко-вязкого перехода мы можем только на качественном уровне. Хорошо известно, что границы зерен являются непреодолимыми препятствиями для мартенситных фазовых образований. Хотя зарождение микротрещин должно происходить в объеме блоков, мартенситные пластины (разумеется, при обратном превращении), а вместе с ними и трещина, распространяются на все зерно. Поэтому чем больше размер зерна, тем больше величина мартенситной пластины и объем зародышевой микротрещины, возникающей в результате обратного мартенситного превращения, а значит, тем легче ей превратиться в магистральную трещину. Поэтому, в соответствии с нашей моделью, склонность к хрупкому разрушению с увеличением размеров зерен должна возрастать, что соответствует экспериментальным данным, имеющимся в литературе.

3. Сравнение с классической P-T-диаграммой железа. Важные выводы позволяет сделать сопоставление диаграмм, построенных в виде петель гистерезиса и P-T-диаграммы железа. Фактически каждой точке поля P-T-диаграммы соответствует определенное значение фазового объема, так же как и в «температурно-силовом» поле. Однако линии P-T-диаграммы описывают конечные значения этих объемов при полном фазовом превращении, но ничего не говорят о возможных путях достижения конечных значений. Петли гистерезиса фазовых превращений как раз и описывают эти пути. Другими словами, петли гистерезиса могут быть перенесены на P-*Т*-диаграмму. Например, исходная петля гистерезиса, соответствующая превращениям в идеальном монокристалле железа, в P-Tполе демонстрирует непрерывный путь фазового ГЦК-ОЦК-перехода из тройной точки диаграммы (она совпадает с точкой M петли) в точку 240°C (совпадающую с точкой O петли гистерезиса).

Из P-T-диаграммы следует, что изменение только температуры способствует диффузионным γ - α -фазовым превращениям. Изменение давлений, наоборот, ведет к сдвиговым деформациям с образованием ε -мартенсита вплоть до тройной точки на P-T-диаграмме. Фазовые же γ - α -превращения возможны только при температурах выше тройной точки.

Петли гистерезиса показывают, что в любой области *P*−*T*-диаграммы в железе при изменении температур и (или) давлений могут протекать еще и γ ≒ α-мартенситные превращения.

Значения давлений и температур в точке M совпадают с экспериментальными данными для их величин в тройной точке P-T-диаграммы. Так, завершению ГЦК-ОЦК-перехода (см. рис. 3) соответствуют напряжения 12,5 ГПа, что совпадает по величине с напряжением фазового α - ϵ -превращения в железе на P-T-диаграмме [35]. В предлагаемой модели именно в приближении к точке O или M (и при тех же напряжениях) в железе должен возникать ϵ -мартенсит, т.к. здесь сдвиговые напряжения в петлях оказываются меньше нормальных, ответственных за обратные мартенситные превращения.

4. Сравнение с результатами математического моделирования.

4.1) Такое же значение напряжения завершения ГЦК-ОЦК-фазового перехода (12,5 ГПа) дает и компьютерное моделирование, выполненное для совершенного нанокристаллика меди в решетке железа [52]. В этой же работе экспериментально (с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии) установлен факт фазового ГЦК-ОЦК-перехода мартенситного типа в медных выделениях, содержащихся в железе. Оценка влияния вакансий на величину давления этого перехода показала, что оно уменьшается приблизительно на 2 ГПа при концентрации вакансий в медных выделениях, равной 2,5%. Эта величина получена без учета влияния окружающей матрицы железа. Суммарное влияния вакансий и матрицы снижает давление перехода до 7,5 ГПа.

В рамках предлагаемой модели мы также можем оценить влияние вакансий. Так, в соответствии с табл. 1, один процент вакансий в чистом железе приводит к снижению напряжения перехода на 1,6 ГПа. При концентрации вакансий 2,5% напряжение фазового перехода в закаленном чистом железе окажется равным 8,5 ГПа, что находится в неплохом соответствии с результатами приведенной выше работы (учитывая, что у меди и у железа модули упругости различны).

4.2) Убедительным доказательством правильности модели служат результаты, полученные в ИМФ НАНУ и приведенные в недавно вышедшей монографии ([53], с. 82), где дан ответ на вопрос о том, как начинается разрушение при деформации чистого нанокристалла железа в условиях равномерного всестороннего растяжения. Продемонстрировано, что «... момент резкого снижения напряжения сопротивления растяжению наночастицы соответствует достижению в локальных областях нанокристалла критической деформации на бейновской траектории деформации, приводящей к образованию неустойчивой ГЦК-решетки Дальнейшая деформация приводит к расширению областей с ГЦК-решеткой. Однако в местах пересечения этих областей возникают существенные искажения решетки, и начинается разрыв атомных связей по границе ОЦК-фаза-ГЦК-фаза. В месте разрыва атомных связей образуется «несплошность», которая начинает расти, обусловливая снижение сопротивления деформированию наночастицы ...». Другими словами, разрушение чистого железа в условиях гидростатического растяжения связано с фазовым ОЦК-ГЦК-превращением и проходит с образованием вакансионной «нанонесплошности». Мартенсит при этом не образовывался. Это полностью соответствует модели (см. рис. 3), в соответствии с которой в чистом железе, т.е. в случае, когда точка напряженного состояния лежит на оси ОЦК-состояний, разрушение железа проходит за счет фазовых ОЦК-ГЦК-превращений, без образования мартенсита (вектор ik равен нулю).

Авторы приводят величину среднего растягивающего напряжения, которое инициирует разрушение, равное приблизительно 23 ГПа. Это значение совпадает с напряжением вырождения петли гистерезиса на нашей диаграмме.

Все это свидетельствует о хорошем соответствии нашей модели экспериментальным данным. Однако эти данные были получены в

результате сложнейших экспериментов и компьютерных расчетов. Наша же модель позволяет исследовать фазовые переходы при *несравненно* более простых вычислениях.

4.3) В работе [54] показано, что дислокации сами по себе не могут быть зародышами α - и ε -мартенситных фаз. Они только в определенных условиях способствуют процессу зарождения и аккомодации решеток образующихся фаз благодаря своим способностям расщепляться и перемещаться. Это соответствует данной модели, в которой местами образования мартенсита должны быть (всегда имеющиеся в материале) области с идеальной решеткой, а не дефекты кристаллического строения, подобные дислокациям (подраздел 5.1).

5. Мартенситные превращения под облучением. Совсем недавно установлено, что в облученных в реакторах до высоких доз (десятки смещений на атом) аустенитных сталях наблюдается вязко-хрупкий переход, связанный с γ-α-превращением [55, 56]. Критическое значение распухания при этом составляет порядка 7%. Исследования показали, что в материале при таких объемных изменениях действует шаровой тензор растягивающих напряжений. Как видно из рис. 3, эта величина объемных изменений близка (учитывая идеальность решетки) к значению объема фазового несоответствия (8,14%) при завершении фазового перехода γ-α. Впервые идея о связи распухания с фазовыми мартенситными γ-α-превращениями и хрупкостью была высказана в [15, 16].

Подобные закономерности, связанные с фазовыми превращениями под облучением, наблюдаются и в сталях совсем другого класса — корпусных ферритно-перлитных сталях, состоящих почти на 97% из железа. В соответствии с данным подходом в этих материалах будут проходить обратные α – γ переходы. Подтверждением этого может быть наблюдающийся на облученных корпусах промышленных реакторов эффект их размагничивания [57, 58], а также результаты прямых измерений количества возникающей немагнитной фазы [59].

Следует отметить, что наблюдающиеся в корпусных сталях эффекты имеют место уже при дозах облучения менее 0,1 смещения на атом. Представляло большой интерес выяснить, как ведут себя при таких же дозах материалы с ГЦК-решеткой. Как и следовало ожидать, под облучением происходит их намагничивание, связанное с образованием в аустените α -фазы [14].

6. ВЫВОДЫ

В отличие от существующих теорий, в которых мартенситные превращения даже в сталях рассматриваются как фазовые превращения в однокомпонентных системах, чистое железо следует рассмат-

ривать как двухкомпонентную систему «железо-вакансии», руководствуясь постулатом об участии вакансий в образовании объема фазовых несоответствий при ГЦК \leftrightarrows ОЦК-полиморфных превращениях. Именно на основе этих представлений нам удалось построить «температурно-силовое» поле и в нем диаграмму $\gamma \leftrightarrows \alpha$ -фазовых переходов, которые протекают через непрерывный спектр ОЦТ-состояний. Каждую точку поля можно описать тремя основными величинами термодинамики *P*, *V* и *T*, которые эквивалентны между собой и c_v . Диаграмма имеет вид петли гистерезиса, ограничивает в «температурно-силовом» поле пространство $\gamma \leftrightarrows \alpha$ -мартенситных превращений и позволяет численно оценивать влияние динамических изменений температур и давлений на величину и знак объемных изменений при образовании мартенсита в железе и сплавах на его основе.

Диаграмма позволяет описывать мартенситные превращения не только в системах «железо-вакансии» и «железо-углерод-вакансии», но и в более сложных сталях и сплавах. Пропорциональность концентраций углерода в твердом растворе железа напряжениям и температурам дает возможность определять в сталях содержание γ -, α - и Fe₃C-фаз.

Ветви петли сходятся в двух точках О и М (см. рис. 3), которые попадают в области низко- и высокотемпературной отпускной хрупкости сталей. Рассматривая этот факт с позиций нашего постулата, мы предлагаем новую физическую модель хрупкого разрушения ОЦК-металлов и сплавов, согласно которой за их разрушение отвечает следующий механизм: обратное $\alpha \rightarrow \gamma$ -мартенситное превращение, протекающее под действием растягивающих напряжений с образованием вакансионного комплекса в виде поры или трещины. С помощью модели можно объяснить любые формы проявления хрупкого разрушения (при испытаниях на ударную вязкость, одноосном растяжении, растрескивание при закалке и отпуске, процессы низко- и высокотемпературного охрупчивания, порообразование при взаимной диффузии, при циклических нагружениях, под облучением и др.). Диаграмма позволяет определять температуру хрупко-вязкого перехода, как касательную изотерму к нижней ветви петли гистерезиса. Полученные результаты соответствуют экспериментальным зависимостям температуры хрупко-вязкого перехода от концентрации легирующих элементов и структурно-фазового состояния системы.

Петля гистерезиса позволяет понять и объяснить не только природу хрупкости ОЦК-металлов, но и природу деформации их с признаками сверхпластичности и сверхупругости. Эти три явления объединяет то, что они наиболее ярко выражены в системах, точки напряженных состояний которых близки к точкам *O* и *M*. Сама форма петли указывает, что в этих ее областях сопротивление деформированию сдвигом и мартенситообразованию в ОЦК-металлах минимально. Поэтому поведение материала, точка напряженного состояния которого близка к одной из критических, определяется действующим тензором напряжений. Если хрупкое разрушение ОЦК-металлов наблюдается под действием гидростатических растягивающих напряжений, то под действием тангенциальных внешних напряжений будет проявляться сверхпластичность, а под действием напряжений гидростатического сжатия — сверхупругость.

В дальнейшем наша диаграмма позволит: обосновывать выбор сталей с учетом определенных условий их эксплуатации; рекомендовать способы их обработки (например, закалку, отпуск, отжиг, программное нагружение, легирование и др.) с целью получения оптимальных механических и физических характеристик; прогнозировать изменения механических свойств материалов по характеру изменения их напряженных состояний в процессе эксплуатации без применения разрушающих методов контроля, что особенно актуально для корпусов ядерных реакторов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность И. Г. Марченко за полезные замечания и обсуждение работы, а также Е. А. Крайнюку за помощь при подготовке публикации.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1. В. С. Крапошин, А. Д.Сильченко, Металловедение и термическая обработка, № 11: 23 (2008).
- 2. Ю. Н. Коваль, Успехи физ. мет., 6, № 2: 169 (2005).
- 3. Ю. Н. Коваль, В. А. Лободюк, Успехи физ. мет., 7, № 2: 53 (2006).
- 4. A. Kochendorfer and G. Otto, Archiv für das Eisnhüttenwesen, 29: 12 (1958).
- 5. E. C. Bain, Trans. Metall. Soc. AIME, 70: 25 (1924).
- 6. Ю. Н. Петров, Дефекты и бездиффузионные превращения в стали (Киев: Наукова думка: 1978).
- 7. Л. И. Лысак, С. А. Артемюк, Физ. мет. металловед., 32, вып. 1: 73 (1971).
- 8. Л. И. Лысак, Б. И. Николин, Физические основы термической обработки стали (Киев: Техника: 1975).
- 9. J. S. Bowels and Z. K. Mackenzie, Acta Metall., 2: 129 (1954).
- 10. А. Л. Ройтбурд, Э. И. Эстрин, *Металловедение и термическая обработка* (Москва: ВИНИТИ: 1970).
- 11. K. C. Russell, Progress in Materials Science, 28: 229 (1984).
- 12. J. F. Stubbins, Proc. 13th Int. Symp. 'Effects of Radiation on Materials' (ASTM STP: 1987), vol. **955**, p. 758.
- W. Schule, Proc 19th Int. Symp. 'Effects of Radiation on Materials' (ASTM STP: 1992), vol. 1366, p. 894.
- 14. В. М. Ажажа, В. А. Десненко, Л. С. Ожигов, А. А. Пархоменко и др., Труды

XVII Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению (Харьков: ННЦ ХФТИ:2006), с. 84.

- И. Н. Лаптев, А. А. Пархоменко, Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение, 82, № 4: 143 (2002).
- И. Н. Лаптев, А. А. Пархоменко, Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение, 85, № 3: 31 (2004).
- 17. А. А. Смирнов, Укр. физ. ж., 37, № 8: 1188 (1992).
- Р. М. Габидуллин, Б. А. Колачев, А. А. Колачев, Изв. ВУЗов. Цветная металлургия, № 4: 87 (1976).
- 19. Н. Т. Гладких, А. П. Кришталь, Изв. РАН. Металлы, № 6: 156 (1998).
- В. М. Кошкин, Ю. А. Фрейман, Л. В. Атрощенко, Физ. тверд. тела, 9, № 3: 121 (1967).
- Ю. П. Гуль, В. С. Чмелева, Металознавство та термічна обробка металів, № 1: 13 (2001).
- 22. В. Е. Панин, Металловедение и термическая обработка металлов, № 7:62 (2005).
- 23. A. Zangwill, *Physics of Surface* (Cambridge: Cambridge University Press: 1988).
- 24. K. Feder and T. S. Nowick, *Phys. Rev.*, 109, No. 11: 1967 (1959).
- 25. М. Гуляев, Металловедение (Москва: Оборонгиз: 1963).
- 26. С. Чиркин, *Теплофизические свойства материалов ядерной техники* (Москва: Атомиздат: 1968).
- 27. V. Ranghavan and A. R. Entwisle, *Physical Properties of Martensite and Bainite. Special Report No. 93* (British Iron and Steel Inst.: 1965), p. 29.
- О. П. Морозов, Д. А. Мирзаев, М. М. Штейберг, Физ. мет. металловед., 32, № 6: 1290 (1971).
- 29. Я. Е. Гегузин, Докл. Акад. наук СССР, 106: 839 (1956).
- 30. H. R. Brager, F. A. Garner, and G. L. Guthrie, J. Nuclear Materials, 66: 301 (1977).
- Л. А. Беляева, И. В. Горынин, О. А. Кожевников, В. Д. Ярошевич, Физ. мет. металловед., 69, № 1: 189 (1990).
- 32. А. Ф. Андреев, И. М. Лифшиц, ЖЭТФ, 56: 2057 (1969).
- В. Л. Инденбом, К физической теории внутренних напряжений (Ленинград: ЛГУ: 1964).
- И. А. Гиндин, И. М. Неклюдов, Физика программного упрочнения (Киев: Наукова думка: 1979).
- В. И. Зельдович, И. В. Хомская, Е. Ф. Грязнов, Физ. мет. металловед., 68, № 1:151 (1990).
- В. И. Владимиров, Физическая теория прочности и пластичности (Ленинград: ЛПИ: 1975).
- В. С. Иванова, С. В. Шанявский, Количественная фрактография (Москва: Металлургия: 1988).
- В. Н. Рожанский, А. А. Предводителев, Докл. Акад. наук СССР, 158, № 4: 835 (1964).
- 39. J. N. Greenwood and D. R. Miller, Acta Metall., 2: 250 (1954).
- Ю. М. Лахтин, Металловедение и термическая обработка металлов (Москва: Металлургия: 1976).

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ХРУПКОСТЬ СИСТЕМЫ «ЖЕЛЕЗО-ВАКАНСИИ» 59

- 41. Ю. Я. Мешков, Успехи физ. мет., 2: 7 (2001).
- 42. В. И. Шаповалов, В. Ю. Карпов, Физ. мет. металловед., 55, № 4: 805 (1983).
- 43. В. К. Аксенов, А. В. Мат, Я. Д. Стародубов, Физика и техника высоких давлений, № 3: 94 (1994).
- 44. S. B. McRickard and J. G. Y. Chow, Acta Metall., 14: 1195 (1966).
- Л. Кауфман, М. Коэн, Успехи физики металлов: Сб. трудов (Москва: Металлургиздат: 1961) (пер. с англ.); L. Kaufman and M. Cohen, Prog. Met. Phys., 7: 165 (1958).
- 46. P. M. Giles, M. N. Longebach, and A. R. Marder, *J. Appl. Phys.*, **42**, No. 11: 4290 (1971).
- 47. Г. В. Курдюмов, О. П. Максимова, Проблемы металловедения и физики металлов (Москва: Металлургиздат: 1951), вып. 2.
- 48. И. А. Гиндин, И. М. Неклюдов, В. М. Нетесов, Вопросы атомной науки и техники. Сер. Общая и ядерная физика, вып. 1(4): 23 (2004).
- В. А. Столбовой, И. Г. Водопьянова, А. Н. Блудов, Сборник докл. 8-го Международного конгресса «ОТТОМ-8» (Харьков: ННЦ ХФТИ-ИПЦ «Контраст»: 2007), т. 2.
- 50. T. Coppitz, P. Jung, G. Muller, A. Weisenbureg et al., J. Nuclear Materials, 334: 92 (2005).
- 51. А. А. Комаровский, Управление напряженно-деформированным состоянием материалов и конструкций (Киев: Випол: 1996).
- 52. W. J. Phythian and A. J. E. Foreman, *Proc. of 15th Int. Symp. 'Effects of Radiation on Materials'* (Philadelphia: ASTM STP: 1992), vol. **1125**, p. 131.
- 53. С. А. Котречко, Ю. Я. Мешков, *Предельная прочность* (Киев: Наукова думка: 2008).
- 54. П. Ю. Волосевич, Металлофиз. новейшие технол., 18, № 4: 33 (1996).
- 55. Б. З. Марголин, И. П. Курсевич, А. А. Сорокин, Н. К. Васина и др., *Вопросы материаловедения*, № 2(58): 99 (2009).
- 56. V. S. Neustroev and F. A. Garner, J. Nuclear Materials, 386-388: 157 (2009).
- 57. М. Б. Бакиров, Н. Ю. Забрусков, Заводская лаборатория, № 11: 35 (2000).
- Э. С. Горкунов, А. П. Ничипурук, В. М. Сомова, В. И. Левит, Дефектоскопия, № 7: 62 (1993).
- J. Bohmert, A. Ulbritch, A. Kryukov, Y. Nikolaev et al., Proc. of 20th International Symposium 'Effects of Radiation on Materials' (West Conshohocken: ASTM STP: 2001), vol. 1405, p. 326.