

Влияние легирующих компонентов на тетрагональность высоколегированного низкоуглеродистого мартенсита стали

© Л.С. Кремнёв

Московский государственный технологический университет „СТАНКИН“,
127055 Москва, Россия
e-mail: kremnevls@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 5 декабря 2012 г.)

С помощью ранее разработанного метода, позволяющего разделять составляющие слившегося дублета линий рентгеновского отражения, показано, что низкоуглеродистый мартенсит с высокой концентрацией сильных карбидообразующих компонентов обладает аномальной тетрагональностью $c/a < 1$. Обсуждена природа влияния карбидообразующих и некарбидообразующих компонентов стали на тетрагональность мартенсита.

В этом году исполнилось 110 лет со дня рождения Г.В. Курдюмова — одного из основоположников теории мартенситного превращения и его кристаллического строения. Вместе с тем исполнилось 85 лет со дня опубликования в Журнале „Прикладной физики“ (ныне „Журнал технической физики“) известной статьи Н.Я. Селякова, Г.В. Курдюмова и Н.Т. Гудцова, в которой впервые были изложены основные положения этой теории.

Известно [1], что тетрагональность мартенсита сталей определяется отношением периодов его кристаллической решетки $c/a > 1$ и пропорциональна концентрации в нем углерода. Однако экспериментально определить значения c и a возможно для поликристаллического мартенсита с концентрацией углерода не менее $\sim 0.6\%$ [2], так как в противном случае компоненты мартенситного дублета на рентгенограмме сливаются. В [3] разработан метод, позволяющий рассчитать параметры c и a мартенсита с небольшим содержанием углерода по асимметрии формы рефлекса отражения относительно вертикальной оси, проходящей через абсциссу его центра тяжести (рис. 1, 2). В [3] доказано, что при совпадении сумм ординат составляющих дублета с экспериментальной линией отражения полученное разделение дублета (рис. 1, 2) является единственно возможным. Такое совпадение свидетельствует также об отсутствии двуфазного распада мартенсита при закалке стали.

Съемку образцов проводили на рентгеновском дифрактометре УРС 50ИМ в FeK_{α} -излучении с использованием гониометра ГУР4, обеспечивающая аппроксимацию линий отражения функцией вида $I = I_0 \exp -(kx)^2$, где I — интенсивность линии отражения с абсциссой x [3].

Определяли содержание углерода (с погрешностью $\pm 10\%$) в мартенсите сплава МР18, химический состав которого (0.46% С, 7.12% W, 3.87% Cr, 0.62% V) соответствует составу мартенсита закаленной (1280°C) стали Р18 [4]. В этом сплаве после закалки отсутствуют как нерастворившиеся карбиды, так и остаточный аустенит,

линии рентгеновского отражения которых могли накладываться на линии отражения мартенсита и исказить их профиль. Концентрация углерода в мартенсите сплава МР18 после его закалки от 1290°C с охлаждением в соленой воде (рис. 1, а) и последующего 3-кратного отпуска 560°C 1 h (рис. 1, b) составила 0.43 и 0.17% соответственно. Обращает внимание то, что в первом случае межплоскостное расстояние $d_{(211)(121)}$ меньше, чем $d_{(112)}$, тогда как в отпущенном, низкоуглеродистом мартенсите это соотношение изменяется на обратное.

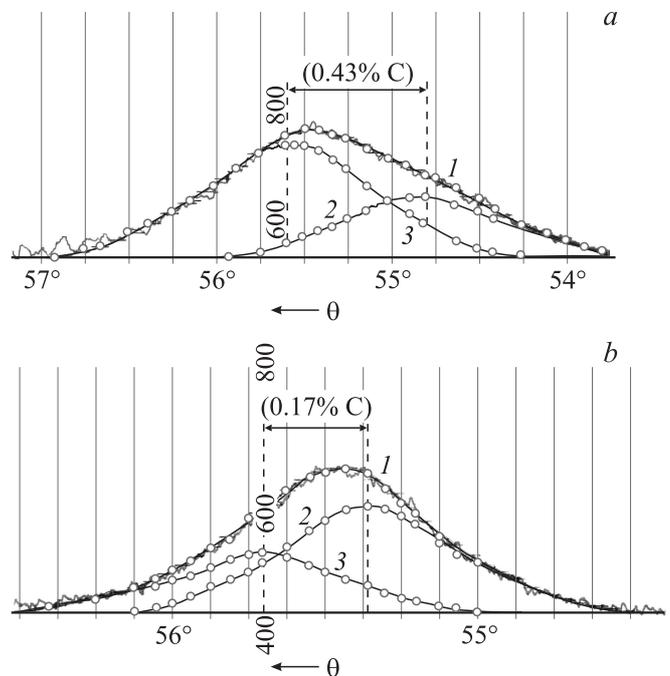


Рис. 1. Линии рентгеновских отражений образцов из стали МР18: а — закалка 1290°C, б — закалка 1290°C, отпуск 560°C, 1 h, 3 раза: 1 — экспериментальная линия отражения от слившегося дублета плоскостей (211)(121) и (112) мартенсита, 2 — расчетная линия отражения от плоскостей (211)(121) мартенсита, 3 — расчетная линия отражения от плоскостей (112) мартенсита.

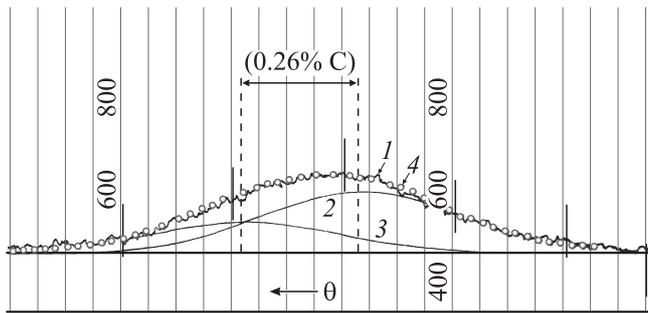


Рис. 2. Линия рентгеновского отражения образца из стали 4X5B2FC (закалка 1100°C): 1 — экспериментальная линия отражения от слившегося дублета плоскостей (211)(121) и (112) мартенсита, 2 — расчетная линия отражения от плоскостей (211)(121) мартенсита, 3 — расчетная линия отражения от плоскостей (112) мартенсита, 4 — расчетные точки линий отражения разделенного дублета.

Нетрудно показать, что в этом случае тетрагональность мартенсита закаленной стали $c/a > 1$ и равна 1,020, а отпущенного мартенсита $c/a < 1$ и составляет 0,992. „Обратная тетрагональность“ мартенсита характерна, как оказалось, для отпущенных быстрорежущих сталей P18 и P6M5, а также для закаленных штамповых сталей горячего деформирования, например, сталей 3X2B8Ф и 4X5B2FC (ГОСТ 5950–2000) после закалки от 1140° и 1100°C соответственно (рис. 2).

Общим для мартенсита всех этих сталей является то, что в нем $\Sigma(W, Mo, V)_{at}/C_{at} \geq 1$. Поэтому уменьшенное отношение периодов решетки мартенсита c и a возможно объяснить тем, что в результате взаимодействия атомов сильных карбидообразующих компонентов: вольфрама, молибдена и ванадия с атомом углерода уменьшается период решетки c , при этом период a увеличивается, так как диаметр атома вольфрама на ~ 12% больше, чем атома железа.

Таким образом, тетрагональность мартенсита закаленной стали MP18 $c/a > 1$, а мартенсита той же стали после отпуска меньше единицы ($c/a = 0.992$).

Следовательно, в процессе отпуска закаленных образцов из сталей MP18, P18, P6M5 и др. в их мартенсите протекают 2 превращения:

1. Выделение атомов углерода из решетки мартенсита;
2. Образование мартенсита с аномальной тетрагональностью $c/a < 1$ (рис. 1, а, кривые 2, 3).

Последнее превращение в процессе отпуска углеродистых и низколегированных сталей не установлено и, следовательно, оно характерно для высоколегированных сталей, к которым относятся быстрорежущие и некоторые штамповые инструментальные стали.

Атомы углерода, как известно [2], могут занимать октаэдрические междуузлия в любой из трех их подрешеток. Возможно, что установленное изменение тетрагональности связано с переходом атомов углерода при отпуске высоколегированных сталей из одной подрешетки в другую. При этом период c ячейки мартенсита

Периоды решеток c и a мартенсита с 0.17%С стали MP18 после отпуска 560° ($c/a < 1$) и мартенсита с 0.17%С нелегированной стали ($c/a > 1$)²

Мартенсит стали	Период c , nm	Период a , nm	c/a	a/c
MP18(0.17% C)	0.2864	0.2887	0.992	1.008
с 0.17% C	0.2886	0.2863	1.008	

Примечание. Последний знак после точки является достоверным.

должен превратиться в период a , и наоборот. Доказательствами такого превращения являются результаты сравнения периодов решеток c и a мартенсита стали MP18 после отпуска 560°C с 0.17% C и ~ 6.5% (Wt) W [4], у которого $c/a < 1$, и мартенсита нелегированной стали с 0.17% C ($c/a > 1$) (см. таблицу). Расчет сделан по известным зависимостям [1,2] величин c и a от концентрации углерода в мартенсите нелегированных сталей.

Можно видеть, что при отпуске период c мартенсита стали MP18 превращается в период a , а период a — в период c мартенсита нелегированной стали. Следовательно, в этом случае концентрация углерода в отпущенном мартенсите стали MP18 должна быть прямо пропорциональна отношению периодов a и c , при этом $a/c > 1$. Действительно, оказалось, что концентрация углерода в мартенсите стали P18, отпущенной при 560°C, рассчитанная исходя из этого положения с помощью результатов рентгеновского анализа [3] и полученная химическим фазовым анализом [4], совпадают и равны 0.22 и 0.25% соответственно.

Сравнение рис. 1, а и рис. 1, б подтверждает предположение о том, что понижение концентрации углерода от 0.43 до 0.17% в мартенсите закаленной стали MP18 при отпуске 560°C вызывает перемещение атомов углерода из одной подрешетки октаэдрических междуузлий в другую (рис. 3). При этом концентрация легирующих компонентов мало изменяется [4].

Движущей силой такого превращения является стремление кристаллической решетки мартенсита к минимуму упругой энергии [2]. Очевидно, что с понижением концентрации углерода при отпуске и уменьшением тетрагональности сокращается расстояние между атомами углерода и вольфрама (молибдена, ванадия). Повидимому, сближение атомов углерода и сильных карбидообразующих компонентов приводит к их взаимодействию. Это дополнительно уменьшает период c решетки мартенсита. В результате уменьшаются межплоскостные расстояния плоскостей (010), между которыми располагается атом углерода. Это вызывает увеличение упругой энергии решетки. Возможно, что по этой причине атом углерода переходит в соседнее октаэдрическое междуузлие (рис. 3), в окрестности которого атомы карбидообразующих компонентов отсутствуют, и упругая энергия решетки уменьшается. Это должно сопровождаться увеличением объема ячейки. Данные таблицы позволяют

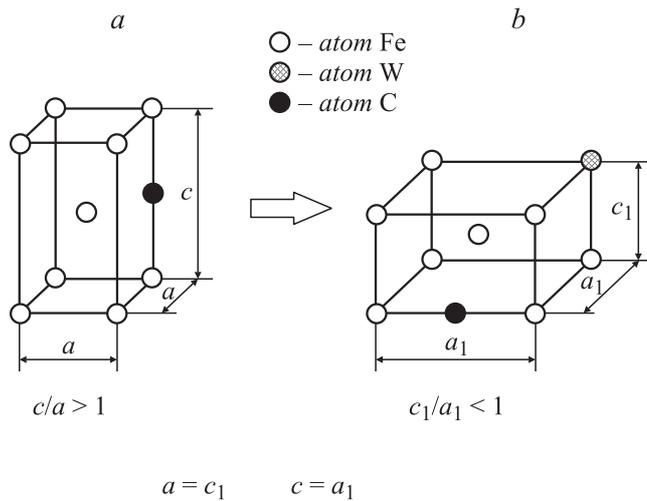


Рис. 3. Перестройка кристаллической решетки высоколегированного мартенсита при отпуске сталей P18 и M18: *a* — тетрагональная решетка мартенсита после закалки ($c/a > 1$), *b* — тетрагональная решетка мартенсита после отпуска при 560°C (3 раза по 1 h) ($c/a < 1$).

сравнить объемы элементарных ячеек мартенсита нелегированной стали с 0.17% C ($V_1 = c \times a^2$) и стали MP18 с таким же содержанием углерода ($V_2 = a^2 \times c$). Можно убедиться в том, что $V_2 > V_1$ на 0.9%.

Естественно поставить вопрос о влиянии некарбидообразующих легирующих компонентов стали на тетрагональность мартенсита. В работах [5–8] приведены сведения о том, что под влиянием алюминия и никеля мартенсит сталей приобретает аномально большую тетрагональность $c/a > 1$. Следует обратить внимание на то, что алюминий и никель не являются карбидообразующими компонентами и часто проявляют в сплавах на основе железа свойства компонентов — графитизаторов. Поэтому их влияние на тетрагональность мартенсита должно быть противоположно воздействию на нее сильных карбидообразующих компонентов — вольфрама, молибдена и ванадия. Известно, что так называемые карбидообразующие элементы уменьшают химический потенциал (коэффициент активности) углерода в растворах железа, а некарбидообразующие их увеличивают.

В работах [9,10] показано, что распределение атомов углерода по различным октаэдрическим междуузлиям определяется энергией упругого взаимодействия между этими атомами. По этой причине следует учитывать значительное и противоположное влияние легирующих компонентов, увеличивающих или уменьшающих активность углерода в железе, на тетрагональность (c/a) мартенсита.

Выводы.

1. Установлено существование мартенсита с тетрагональностью $c/a < 1$.

2. В процессе отпуска быстрорежущих сталей P18, P6M5 и др. имеет место мартенситное превращение,

связанное с перемещением атомов углерода из одних октаэдрических междуузлий в другие и взаимным переходом периодов c и a его кристаллической решетки.

3. Тетрагональность (c/a) мартенсита высоколегированных сталей зависит не только от концентрации углерода, но и от содержания в нем легирующих компонентов и особенностей их взаимодействия с атомами углерода. Присутствие в достаточных количествах атомов карбидообразующих компонентов в решетке низкоуглеродистого мартенсита, уменьшающих коэффициент активности углерода, приводит к уменьшению ее тетрагональности до значений $c/a < 1$. Присутствие в достаточных количествах атомов некарбидообразующих компонентов в решетке мартенсита, увеличивающих коэффициент активности углерода, вызывает образование аномально большой тетрагональности мартенсита с $c/a > 1$.

4. Концентрация углерода в мартенсита с тетрагональностью $c/a < 1$ пропорциональна отношению $a/c > 1$ и определяется по зависимостям величин c и a от концентрации углерода, указанной в работах [1,2], с учетом их взаимного перехода.

Список литературы

- [1] Селяков Н.Я., Курдюмов В.Г., Гудцов Н.Т. ЖПФ. 1927. № 2. С. 51–57.
- [2] Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали, М.: Наука, 1977. 237 с.
- [3] Кремнёв Л.С., Адашкин А.М., Боголюбов А.В. // Заводская лаборатория 1971. № 9. С. 1086–1090.
- [4] Геллер Ю.А. Инструментальные стали. М.: Металлургия, 1983. 466 с.
- [5] Watanabe M., Wayman G.E. // Script. Met. 1971. Vol. 5. N 2. P. 109–116.
- [6] Лысак Л.И., Артимюк С.А., Полищук Ю.М. // ФММ. 1973. Т. 35. Вып. 5. С. 1098–1101.
- [7] Михайлова Л.К. ДАН СССР. 1974. Т. 216. № 4. С. 778–780.
- [8] Курдюмов Г.В., Михайлова Л.К., Хачатурян А.Г. // ДАН СССР. 1974. Т. 215. № 3. С. 578–580.
- [9] Zener C. // Trans. AIME. 1946. Vol. 167. N 3. P. 550–559.
- [10] Хачатурян А.Г. // ФММ. 1967. Т. 9. Вып. 10. С. 2861–2869.