

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи

Шахназаров Карэн Юрьевич



РАЗРАБОТКА ЕДИНОГО КРИТЕРИЯ ОЦЕНКИ ВЗАИМОСВЯЗИ
СВОЙСТВ СПЛАВОВ С ДИАГРАММАМИ СОСТОЯНИЯ
ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ РАБОТОСПОСОБНОСТИ
МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Специальность 05.16.09 – Материаловедение
(машиностроение)

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант:
доктор технических наук, доцент
Вологжанина С.А.

Санкт-Петербург – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 7 |
| ГЛАВА 1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА, ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ | 16 |
| 1. Обоснование необходимости объяснения аномалий свойств сплавов на примере сталей, содержащих ~ 0,5 % С | 16 |
| 1.1 Экстремумы свойств при 0,5 – 0,6 % С | 16 |
| 1.2 Ослабление интенсивности влияния углерода – изгибы на кривых свойств при 0,5 – 0,6 % С..... | 22 |
| 1.3 Изменение структуры отожженной и закаленной стали при 0,5 – 0,6 % С ... | 24 |
| 1.4 Аномалии свойств стальных доэвтектоидных расплавов при ~ 0,5 % С, как следствие наличия промежуточной фазы ~ Fe ₄₂ C | 27 |
| 1.5 Признаки наличия промежуточной фазы ~ Fe ₄₂ C (~ 0,5 % С), образующейся по перитектоидной реакции..... | 35 |
| 1.6 Связь твердости доэвтектоидных сталей, измеренной по Бринеллю шведскими металловедом Иоганном Августом Бринеллем и Карлом Бенедиксом, с диаграммой Fe – С | 37 |
| 1.7 Признаки проявления эффекта «памяти жидкости» в стали и чугуна | 42 |
| 1.8 Выводы по главе 1 | 44 |
| ГЛАВА 2 РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ, ПОЗВОЛЯЮЩЕЙ УСТАНОВИТЬ СВЯЗЬ ХАРАКТЕРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ С ДИАГРАММАМИ СОСТОЯНИЯ | 46 |
| 2.1 Качественное изменение интервала кристаллизации и изменение структурной наследственности атомов | 46 |
| 2.2 Проверка разработанной системы оценки взаимосвязи характерных особенностей физических, химических и механических свойств сплавов с диаграммами состояния на основании установленного критерия (K _Δ) и ее связь с установленными и предполагаемыми промежуточными фазами..... | 53 |
| 2.3 Выводы по главе 2..... | 76 |
| ГЛАВА 3 ОЦЕНКА ВЗАИМОСВЯЗИ ОСОБЕННОСТЕЙ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ СТАЛЕЙ, ЦВЕТНЫХ СПЛАВОВ, СПЛАВОВ С | |

КОМПОНЕНТОМ-ПОЛУПРОВОДНИКОМ И АМОРФНЫХ СПЛАВОВ С ДИАГРАММАМИ СОСТОЯНИЯ С УЧЕТОМ K_{Δ} 78

- 3.1 Особенности изменения свойств сталей с содержанием углерода $\sim 0,8\% \text{ C}$, $\sim 0,2\% \text{ C}$, $\sim 0,1\% \text{ C}$ и $\sim 2,0\% \text{ C}$ 78
- 3.1.1 Особенности изменения свойств стали околэвтектоидного ($\sim 0,8\% \text{ C}$) состава 78
- 3.1.2 Связь особенностей изменения свойств стали содержащих $\sim 0,2\% \text{ C}$ с K_{Δ} 82
- 3.1.3 Связь особенностей изменения свойств сталей содержащих $\sim 0,1\% \text{ C}$ с K_{Δ} 85
- 3.1.4 Связь особенностей изменения свойств сталей содержащих $\sim 2,0\% \text{ C}$ с K_{Δ} 85
- 3.2 Связь особенностей изменения свойств силуминов с K_{Δ} 90
- 3.3 Связь аномального повышения или максимума пластичности цветных сплавов с K_{Δ} и изменением структурной наследственности атомов компонентов..... 95
- 3.4 Связь слабой концентрационной зависимости твердости однофазной латуни, двухфазного силумина, трехфазных сплавов Al – Mg, четырехфазных сплавов Fe – Al сплавов с качественными изменениями интервала кристаллизации (K_{Δ})..... 102
- 3.5 Связь экстремумов твердости и электросопротивления двухфазных сплавов Al – Zr, Pt – Ag, Zn – Al и Cd – Zn с K_{Δ} и изменением структурной наследственности атомов 107
- 3.6 Связь жидкотекучести бинарных сплавов с качественными изменениями протяженности по температуре интервала кристаллизации (K_{Δ}) (по данным А.М. Королькова)..... 113
- 3.7 Связь неизменности линейной усадки двойных эвтектических сплавов с качественными изменениями протяженности по температуре интервала кристаллизации (по данным А.М. Королькова)..... 119
- 3.8 О возможной природе неизменности усадки..... 132

| | |
|--|------------|
| 3.9 Связь особенностей изменения свойств двойных сплавов с компонентом-полупроводником с K_{Δ} | 134 |
| 3.10 О возможности использования диаграмм состояния (диаграмм фазового равновесия) для оценки способности к стеклообразованию (аморфизации) сплавов | 141 |
| 3.11 Выводы по главе 3..... | 144 |
| ГЛАВА 4 ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В ЖЕЛЕЗЕ И СТАЛЯХ ПРИ $\sim 650^{\circ}\text{C}$, $\sim 450^{\circ}\text{C}$ и $\sim 200^{\circ}\text{C}$..... | 146 |
| 4.1 Особенности изменения физико-механических свойства в железе и сталях вблизи температуры 650°C | 146 |
| 4.1.1 Обоснование интереса к происходящему при $\sim 650^{\circ}\text{C}$ | 146 |
| 4.1.2 Тепловые эффекты при $\sim 600 - 650^{\circ}\text{C}$ в железе и сталях у основоположников металловедения | 151 |
| 4.1.3 Особенности изменения физических свойств железа при $\sim 650^{\circ}\text{C}$ | 153 |
| 4.1.4 Особенности изменения свободной энергии, теплоемкости, коэффициентов линейного расширения и диффузии («магнитный эффект») в железе при $\sim 650^{\circ}\text{C}$ | 158 |
| 4.1.5 Хрупкость после субкритического ($> \sim 650^{\circ}\text{C}$) отпуска закаленных, горячее- и холоднодеформированных сталей..... | 160 |
| 4.1.6 Особенности механического поведения железа и стали как метод выявления превращений..... | 165 |
| 4.1.7 Шесть признаков ПНП-эффекта в железе при $\sim 600^{\circ}\text{C}$ | 169 |
| 4.1.8 Признаки внутреннего (фазового) наклепа при $675 - 600^{\circ}\text{C}$ | 173 |
| 4.1.9 О природе разохрупчивания кратковременным (1 мин) отпуском при 650°C стали, находящейся в состоянии обратимой отпускной хрупкости | 174 |
| 4.1.10 О природе благоприятного влияния выдержки при $\sim 650^{\circ}\text{C}$ на пластичность и вязкость..... | 177 |
| 4.1.11 Экстремальные значения твердости и микротвердости фаз после изотермического превращения аустенита при $630 - 650^{\circ}\text{C}$ сталей 45 и У8.. | 181 |

| | |
|---|-----|
| 4.1.12 Исследование влияния температуры изотермической выдержки в перлитной области на твердость чистого железа (0,008 % C) и сталей 20, 12ХНВ2А, 38ХН3МФА и ХВГ | 186 |
| 4.1.13 Сопротивление деформации чистого железа (0,008 % C) в интервале температур 540 – 740 °С | 193 |
| 4.1.14 Исследование характеристик тонкой структуры закаленного от 1050 °С железа (0,008 % C) после нагрева при 500 – 900 °С | 196 |
| 4.1.15 Совместное рентгеноструктурное исследование железа (0,008 % C) и сталей 20, 45, 12ХНВА, 38ХН3МФА и ХВГ после закалки (~ 900 °С), нагрева на 670 °С с ускоренным охлаждением и последующим отпуском при 560 – 710 °С..... | 208 |
| 4.1.16 Исследование микроструктуры железа (0,008 % C) после отпуска при 580 – 680 °С..... | 220 |
| 4.1.17 Исследование микроструктуры железа (0,008 % C) после изотермического превращения при 580 – 680 °С..... | 227 |
| 4.2 Особенности изменения физико-механических свойств в железе и сталях вблизи температуры 450 °С..... | 235 |
| 4.2.1 Обоснование интереса к физико-механическим свойствам железа и сталей при ~ 450 °С | 235 |
| 4.2.2 Температурные зависимости свойств железа | 239 |
| 4.2.3 Эффект при 430 °С на дилатограмме Ганемана и Трегера | 244 |
| 4.2.4 Особенности физико-механических свойств закаленных и наклепанных сталей после отпуска ~ 450 °С | 246 |
| 4.2.5 О природе осмондита | 251 |
| 4.2.6 Сопротивление деформации чистого железа при 80 – 740 °С | 255 |
| 4.2.7 Исследование рентгеновским методом параметров тонкой структуры железа (0,008 %C) и мартенситно-старяющей стали 03Х11Н8М2Ф..... | 257 |
| 4.2.8 Исследование микроструктуры железа (0,008 % C) после закалки от 1050 °С и отпуска в интервале температур 360 – 500 °С | 272 |
| 4.3 Обоснование признаков превращения в железе и сталях вблизи | 283 |

| | |
|--|------------|
| температуры 200 °С..... | 283 |
| 4.3.1. Особенности изменения свойств в железе и сталях при ~ 200 °С | 283 |
| 4.3.2 Исследование рентгеновским методом параметров тонкой структуры железа (0,008 % С) после закалки и отпуска 100 – 350 °С..... | 292 |
| 4.3.3 Исследование микроструктуры железа (0,008 % С) после закалки от 1050 °С и отпуска 160 – 240 °С | 301 |
| 4.4 Выводы по главе 4..... | 306 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 308 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 312 |
| Приложение А Акт испытаний штамповой оснастки изготовленной из стали 5Х2СМФ ПО «ГАЗ» | 329 |
| Приложение Б Акт производственных испытаний ковочных штампов, изготовленных и поковок штамповой стали 5Х2СМФ кузнечного завода КАМАЗа | 330 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

На сегодняшний день современное материаловедение обладает огромным научным потенциалом в виде многочисленных экспериментально построенных диаграмм состояния, отражающих специфику взаимодействия компонентов при их различном соотношении и температурах и дающие представление о структуре и фазовом составе сплавов. В общем случае между структурой и свойствами существует достаточно хорошая связь, что позволяет управлять свойствами и прогнозировать их возможное изменение. Однако, между реальными, экспериментально установленными физико-механическими и технологическими свойствами сплавов и структурой, в ряде случаев, наблюдаются отклонения от общепринятой закономерности, что затрудняет возможность управления свойствами и прогнозирования возможного их изменения в процессе изготовления и эксплуатации машиностроительных материалов.

В связи с этим, является актуальным решение проблемы разработки и научного обоснования единого критерия оценки взаимосвязи свойств основных промышленных сплавов (стали, латуни, силумина, бронзы, магния и др.) с их диаграммами состояний. Такой подход существенно важен, поскольку является единым для разных групп сплавов. Это даст возможность прогнозирования заданного комплекса свойств на основе анализа существующих диаграмм состояния. Еще одним важным аспектом настоящей работы является объяснение особенностей изменений физико-механических свойств железа и сталей в подкритическом интервале температур. Несмотря на то, что закономерности и особенности фазовых превращений в железе и сталях достаточно хорошо изучены, до сих пор остается не выясненной природа изменений в железе ниже критических температур. Поэтому является актуальным проведение исследований по комплексу свойств железа и сталей в указанном интервале температур, что даст возможность объяснения природы этих изменений, а также выбора режимов термической обработки, позволяющих обеспечить необходимый комплекс эксплуатационных свойств изделий в машиностроении.

Степень разработанности темы исследования

Значительный вклад в изучение закономерностей связи структуры и свойств сплавов внесли зарубежные ученые: М. Хансен, К. Андерко, Р. Эллиот, Ф. Шанк, В. Юм-Розери, Г. Рейнор и др., а также российские ученые-металловеды и литейщики Н.С. Курнаков, Н.Т. Гудцов, Н.И. Беляев, И.И. Корнилов Ю.А. А.А. Бочвар, Ю.А. Нехендзи, Б.Б. Гуляев, А.Е. Вол, И.К. Каган, А.М. Корольков, В.М. Колокольцев и др. Однако, применяемые в работах вышеперечисленных авторов критерии, позволяющие в ряде случаев объяснить и спрогнозировать уровень получаемых свойств по виду диаграммы состояния, не дают объяснение природы достаточно большого числа существующих экспериментально установленных аномалий свойств сталей и сплавов, что затрудняет возможность управления свойствами и прогнозирования их возможного изменения при варьировании концентрации компонентов и условий формирования структуры (нагрев, охлаждение, выдержка и т.п.).

Огромный вклад в исследование особенностей и закономерностей фазовых превращений внесли такие ученые, как П. Обергоффер, Э. Гудремон, Ф. Пиккеринг, Г. Тамман, М. Гензамер, Д.К. Чернов, Г.В. Курдюмов, В.Д. Садовский, А.П. Гуляев, Е.М. Савицкий, М.Г. Лозинский, В.К. Бабич, Ю.И. Устиновщиков, А.М. Белоус, В.М. Счастливец и др. Несмотря на то, что исследование фазовых превращений в железе и сталях имеет более чем вековую историю, до сих пор остается не выясненной природа изменений в тонкой структуре железа вблизи температур 650, 450 и 200 °С, что не позволяет объяснить некоторые особенности изменения физико-механических свойств сталей, термическая обработка которых включает их нагревание при указанных температурах.

Таким образом, выявление закономерностей взаимосвязи свойств сплавов с диаграммами состояния, а также системный анализ литературных и собственных экспериментальных данных по свойствам железа и сталей в подкритическом интервале температур в рамках решения научной проблемы имеет важное

теоретическое и практическое значение для повышения ресурса эксплуатации машиностроительных материалов.

Содержание диссертации соответствует п.1 «Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры материалов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности материалов и изделий» паспорта научной специальности 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение).

Цель работы

Разработать и обосновать единый критерий оценки взаимосвязи комплекса свойств основных промышленных сплавов с видом их диаграмм состояния и установить признаки превращений в железе и сталях в подкритическом интервале температур для обеспечения работоспособности машиностроительных материалов.

Идея работы. Использовать диаграммы состояния для разработки научных основ оценки и прогнозирования физико-механических и технологических свойств промышленно используемых сплавов.

Поставленная в диссертационной работе цель достигается посредством решения нижеуказанных **задач**:

1. Разработать и научно обосновать с использованием диаграмм состояния единую систему оценки формирования комплекса свойств сталей и сплавов. Установить на основании разработанной системы фундаментальный признак (критерий), позволяющий дать объяснение природы аномалий свойств промышленно используемых сплавов (стали, латуни, силумина, бронзы, магналия и др.).

2. Проверить достоверность установленного критерия при оценке взаимосвязи физико-механических и технологических свойств промышленно используемых сплавов с диаграммами состояния.

3. На основании установленных в п.п. 1 и 2 закономерностей взаимосвязи свойств сталей и сплавов с диаграммами состояний внести уточнения в закон Курнакова (правило аддитивности).

4. Теоретически проанализировать, обобщить и исследовать экспериментально изменения физических и механических свойств железа и сталей в области температур ~ 650 , ~ 450 и ~ 200 °С для объяснения природы этих изменений. На основании полученных экспериментальных данных разработать режимы термической обработки, позволяющие повысить эксплуатационные свойства штамповой стали 5Х2СМФ и конструкционной стали 36Х2Н2МФА.

Научная новизна работы:

1. Впервые предложен критерий K_{Δ} , представляющий собой концентрационную зависимость качественных изменений интервалов кристаллизации (перекристаллизации) на диаграммах состояния сплавов. Это позволяет найти связь особенностей изменений физико-механических и технологических свойств промышленно используемых сплавов (стали, латуни, силумина, бронзы, магналия и др.) с диаграммами состояний.

2. Впервые установлено, что с качественными изменениями интервалов кристаллизации (перекристаллизации) (K_{Δ}) связаны: особенности изменения литейных свойств сплавов (линейная усадка и жидкотекучесть); не характерные изменения свойств сплавов с компонентом-полупроводником; особенности стеклообразования (аморфизации).

3. Внесены уточнения в правило Курнакова (закон аддитивности), которые связывают экстремумы (максимумы и изгибы) на кривых «состав – свойство» сплавов с K_{Δ} .

4. На основании анализа многочисленных литературных, а также собственных экспериментальных данных по физико-механическим свойствам железа и сталей в подкритическом интервале температур обоснованы признаки превращений в железе при ~ 650 , ~ 450 и ~ 200 °С.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Предложена система оценки с использованием разработанного критерия (K_{Δ}), устанавливающая взаимосвязь физико-механических и технологических свойств промышленно используемых сплавов с диаграммами состояния, что позволяет прогнозировать их свойства по виду диаграмм состояния.

2. Разработанная система оценки свойств по виду диаграмм состояния на основании впервые установленного критерия (K_{Δ}) подтверждена при анализе особенностей изменения физических, химических и технологических свойств более чем пятидесяти сплавов различных систем.

3. Доказана возможность объяснения и прогнозирования особенностей изменения свойств сталей при нагревании до температур ~ 650 , ~ 450 и ~ 200 °С на том или ином этапе термической обработки.

4. Установлены оптимальные режимы термической обработки успешно эксплуатируемой на КАМАЗе и ГАЗе (акты испытаний в приложении к диссертации) штамповой стали 5Х2СМФ, а также среднелегированной конструкционной стали 36Х2Н2МФА.

5. Разработаны три базы данных для ЭВМ на основании полученных в работе экспериментальных данных, по зависимости физико-механических свойств железа разной степени чистоты, а также промышленно используемых конструкционных и инструментальных сталей от нагрева в интервале температур от 20 до 900 °С с интервалом 20 – 40 °С.

Методология и методы исследования

В настоящей работе были использованы только диаграммы состояния, построенные на основании экспериментально установленных данных. Экспериментальные исследования по оценке фазовых и структурных превращений проводили на образцах из практически чистого железа и сталях с различным содержанием углерода и легирующих элементов. Для проведения рентгеноструктурного анализа, сопротивления горячей осадке на половину высоты образца, исследования микроструктуры, твердости, микротвердости использовали следующее оборудование: дифрактометр рентгеновский общего назначения (ДРОН-2.0), установка Gleeble-3800, оптический микроскоп «Zeiss», растровый электронный микроскоп (JSM-7001F), твердомеры Роквелла, Бринелля, Buehler «Micromet 5103». Термическая обработка образцов проводилась в соляных ваннах СЗРЦ Концерна ВКО «Алмаз-Антей» Обуховского завода.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Научно обоснована система оценки взаимосвязи свойств сталей с диаграммой железо-углерод на основании впервые установленного критерия – качественного изменения интервала кристаллизации (перекристаллизации) (K_{Δ}), что дает возможность объяснить отклонения от общепринятых закономерностей изменений свойств сталей, а также прогнозировать свойства сплавов по их диаграммам состояния.

2. Подтверждение установленной системы при анализе взаимосвязи физико-механических и технологических (линейная усадка и жидкотекучесть) свойств с диаграммами состояния на основании разработанного критерия (K_{Δ}) для: цветных сплавов (латуни, силумина, бронзы, магния и др.); сплавов с компонентом-полупроводником; особенностей стеклообразования (аморфизации).

3. Установленные закономерности изменения свойств сплавов на основании разработанного критерия (K_{Δ}) позволяют внести уточнения в правило Курнакова (закон аддитивности), которые связывают экстремумы на кривых «состав – свойство» сплавов с K_{Δ} .

4. Обоснованы признаки превращений в железе и углеродистых сталях вблизи температур 650, 450 и 200 °С, что дает возможность объяснить аномалии свойств сталей при этих температурах, а также разработать режимы термической обработки инструментальных и конструкционных сталей для повышения их эксплуатационных свойств.

Степень достоверности результатов исследования обусловлена воспроизводимостью и согласованностью полученных данных, доказана значительным объемом разнообразных экспериментальных исследований, выполненных в обоснование основных теоретических положений, применением современного сертифицированного исследовательского оборудования и лицензионных программных средств для обработки информации, значительным количеством разнообразных экспериментальных исследований структуры, полученных в ходе выполнения исследования. Теория построена на известных,

проверяемых данных, взятых из открытых источников, согласуется с экспериментальными данными, полученными в диссертационной работе.

Апробация результатов

Основные результаты работы представлены в виде 77 сообщений и получили положительную оценку на международных и всероссийских конференциях: «Материаловедение, пластическая и термическая обработка» (Санкт-Петербург, 2000, 2002 г.); собрание металловедов России (Краснодар, 2001 г.); VII и VIII международная научно-техническая конференция «Прочность материалов и конструкций при низких температурах» (Санкт-Петербург, 2002 г.); научно-технические международные конференции «Проблемы ресурса и безопасности эксплуатации материалов» (Санкт-Петербург, 2003 – 2009 г.); VI международный симпозиум «Современные проблемы прочности» (Великий Новгород, 2003 г.); научно-техническая конференция, посвященная 300-летию Санкт-Петербурга (Санкт-Петербург, 2003 г.); международные конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (Черноголовка, 2004, 2006, 2008, 2016 г.); XLII международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Калуга, 2004 г.); международные конференции «Актуальные проблемы прочности» (Витебск, 2004, 2007 г.); IV конференция молодых ученых и специалистов материаловедов (Санкт-Петербург, 2004 г.); 7-я международная научно-техническая конференция «Современные металлические материалы, технологии и их использование в технике» (Санкт-Петербург, 2006 г.); конференция «Актуальные проблемы прочности» (Белгород, 2006 г.); Всероссийские конференции по проблемам науки и высшей школы «Фундаментальные исследования в технических университетах» (Санкт-Петербург, 2006, 2007, 2009 г.); XVI международная конференция «Физика прочности и пластичности материалов» (Самара, 2006 г.); международная научно-техническая конференция «Современные достижения в теории и технологии пластической обработки металлов» (Санкт-Петербург, 2007 г.); 7-я всероссийская научно-практическая конференция «Литейное производство сегодня и завтра» (Санкт-Петербург, 2008 г.); международная конференция «Научно-технические

проблемы прогнозирования надежности и долговечности конструкций и методы их решения» (Санкт-Петербург, 2008 г.); международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Нижний Новгород, 2008 г.); международный симпозиум «Наследственность в литейных процессах» (Самара, 2008 г.); Международные научно-практические конференции «Неделя науки СПбГПУ» (Санкт-Петербург, 2009, 2012, 2014, 2015 г.); Международная научно-техническая конференция «Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке» (Санкт-Петербург, 2015 г.); Международные научно-практические конференции «Инновации на транспорте и в машиностроении» (Санкт-Петербург, 2015 – 2021 г.г.), Международная научно-практическая конференция «Нанофизика и наноматериалы» (Санкт-Петербург, 2021 г.).

Личный вклад автора

Состоит в постановке цели и задач диссертационного исследования; анализе зарубежной и отечественной литературы; инициативе и проведении теоретических и экспериментальных исследований, обработке и трактовке полученных результатов. Все этапы экспериментальной работы проведены лично соискателем или при его активном участии.

Публикации по работе

Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 30 печатных работах, в том числе в 11 статьях - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), в 11 статьях – в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получено 3 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Структура работы

Диссертация состоит из оглавления, введения, 4 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 188 наименований и 2

приложений на двух страницах. Диссертация изложена на 330 страницах машинописного текста, содержит 302 рисунка и 23 таблицы.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность и искреннюю признательность доктору технических наук, доценту Вологжаниной Светлане Антониновне за помощь в подготовке диссертационной работе.

ГЛАВА 1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА, ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

1. Обоснование необходимости объяснения аномалий свойств сплавов на примере сталей, содержащих ~ 0,5 % С

«Работ по изучению железоуглеродистых сплавов и построению диаграммы состояния железо – углерод чрезвычайно много, и усилиям многих исследователей мы обязаны современными знаниями о строении этих сплавов» [35]. В этом суждении не упомянуты свойства, что снижает практическую ценность диаграммы Fe – С и «усилия многих исследователей», которые не могли не знать об аномалиях свойств аустенита, мартенсита, феррито-цементитной смеси или расплава С ~ 0,5 % С.

Сравнение свойств расплава, аустенита, феррито-цементитной смеси и мартенсита считаем допустимым, поскольку они являются «единицами элементами конденсированного состояния» [7].

1.1 Экстремумы свойств при 0,5 – 0,6 % С

В точке *B* диаграммы железо – углерод из-за изгиба ликвидуса при 0,5 % С имеет место качественное изменение интервала кристаллизации.

Помимо этого, вертикаль Д.К. Чернова при 0,5 % С является границей между доперитектическими (~ 0,1 – 0,5 % С) и заперитектическими (С > 0,5 %) нелегированными сталями. У последних кардинально разная структурная наследственность (генеалогия) атомов железа (точнее – твердых растворов на основе его модификаций) – расплав $\rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \alpha$ и расплав $\rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \alpha$ соответственно.

Приведем примеры экстремумов свойств сталей при ~ 0,5 % С:

1. Максимумы предела текучести: у отожженной литой стали [83] (рисунок 1.1); у отожженной стали с зернистым цементитом (рисунок 1.2) [32; смотри экспериментальные точки]; у термоулучшенной стали (отпуск 600 °С), в которой нет структурно свободного феррита [74] (рисунок 1.3); у нормализованной стали [176].

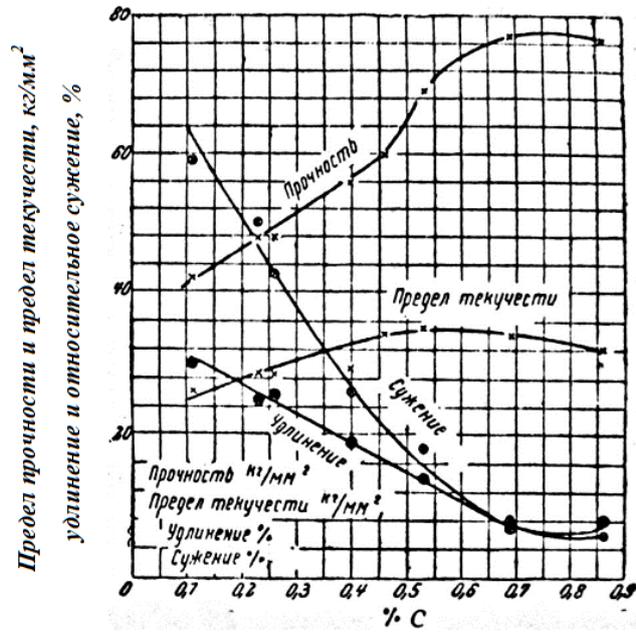


Рисунок 1.1 – Влияние углерода на механические свойства отожженного фасонного литья [83]

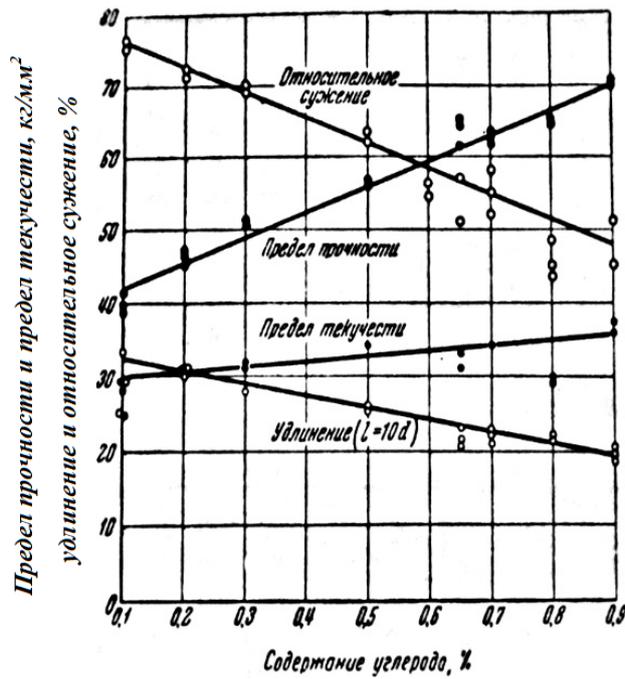


Рисунок 1.2 – Механические свойства отожженных углеродистых сталей от содержания углерода [32]

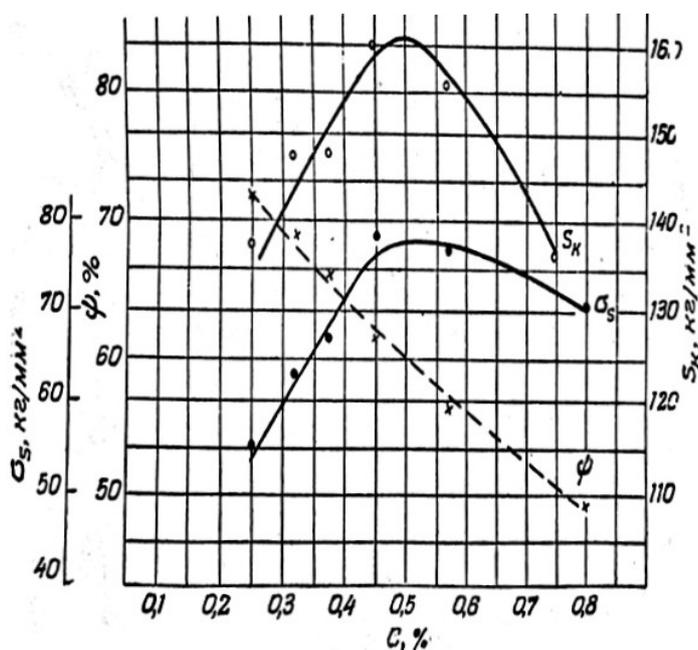


Рисунок 1.3 – Изменение свойств закаленной и отпущенной при 600 °С углеродистой стали [74]

Таким образом, у сталей с качественно разной «металлографической» структурой качественно одинаковые максимумы предела текучести при $\sim 0,5 - 0,6 \% \text{ C}$.

Любопытно, что Э. Гудремон скрыл максимум, проведя кривую мимо экспериментальной точки при $\sim 0,5 \% \text{ C}$ и сделав явно ошибочный вывод о непрерывном повышении углеродом предела текучести [32]. Ф. Пикеринг не поместил свои собственные данные для нормализованных сталей [176] в свою монографию [90], хотя данные по порогу хладноломкости конкретно этих же сталей привел. П. Обергоффер не прокомментировал максимум [82]. Л.С. Мороз в своей монографии [74] отметил, но не обсудил природу максимума.

Поэтому предлагаемая версия о связи максимумов предела текучести со структурной наследственностью атомов железа безупречной быть не может. Кто-то найдет иную версию, используя собранные данные.

2. Минимумы модулей Юнга и сдвига как после закалки, так и после отжига [101] (рисунок 1.4).

Минимумы в работе [101] не комментируются.

Качественно одинаковый ход кривых модулей [101] у качественно разных двух структурных состояний исключает какое-либо значение «металлографической» структуры, что требует поиска какой-нибудь версии природы минимумов модулей. Этой версией может быть изменение генеалогии атомов железа.

Отметим, что даже в закаленных сталях близкого к эвтектоидному составу охлаждение в жидком азоте не привело к изменению модулей [101], что исключает влияние остаточного аустенита.

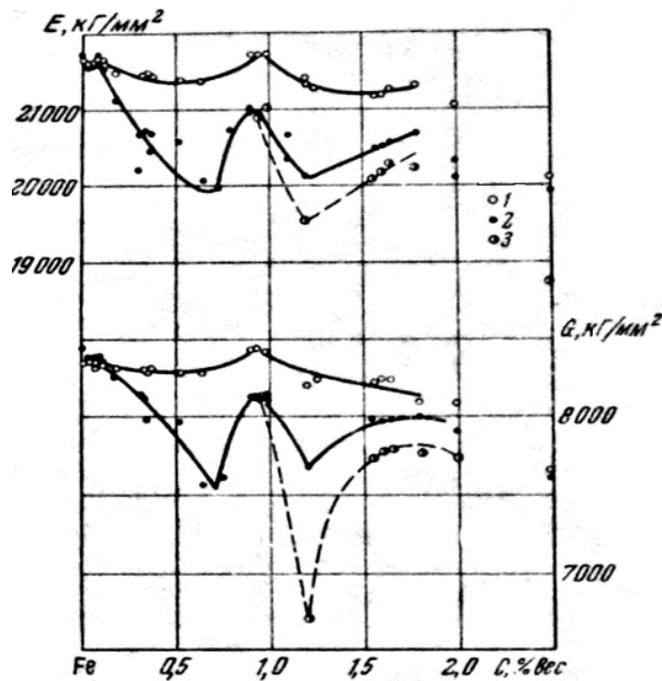


Рисунок 1.4 – Изменение модуля Юнга и модуля сдвига G сплавов Fe – C:
1 – отжиг; 2 – закалка; 3 – жидкий азот [101]

3. Максимумы электросопротивления расплава при 1600 °C и аустенита при 1200 °C [7] (рисунок 1.5).

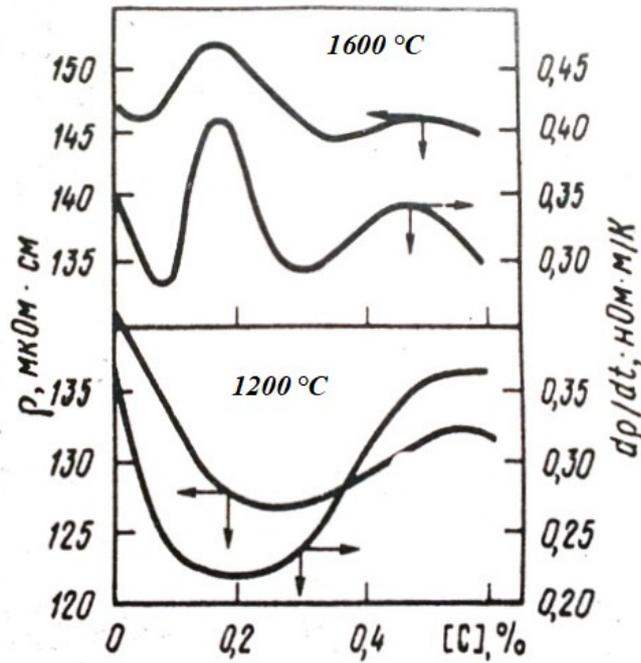


Рисунок 1.5 – Влияние углерода на удельное электросопротивление и его температурный коэффициент в жидкой 1600 °С и твердой стали при и 1200 °С [7]

Для твердого раствора внедрения максимум является нонсенсом, который «нельзя объяснить изменением фазового состава» [7].

Максимум позволяет предполагать наличие «двух аустенитов», на электросопротивление которых углерод влияет противоположно. Возможна иная версия – наличие в аустените сверхструктуры при 0,5 – 0,6 % С, но сведений о ней в литературе не обнаружено.

4. Минимумы магнитной восприимчивости χ расплава при 1575 °С и аустенита при 1100 °С [38] (рисунок 1.6).

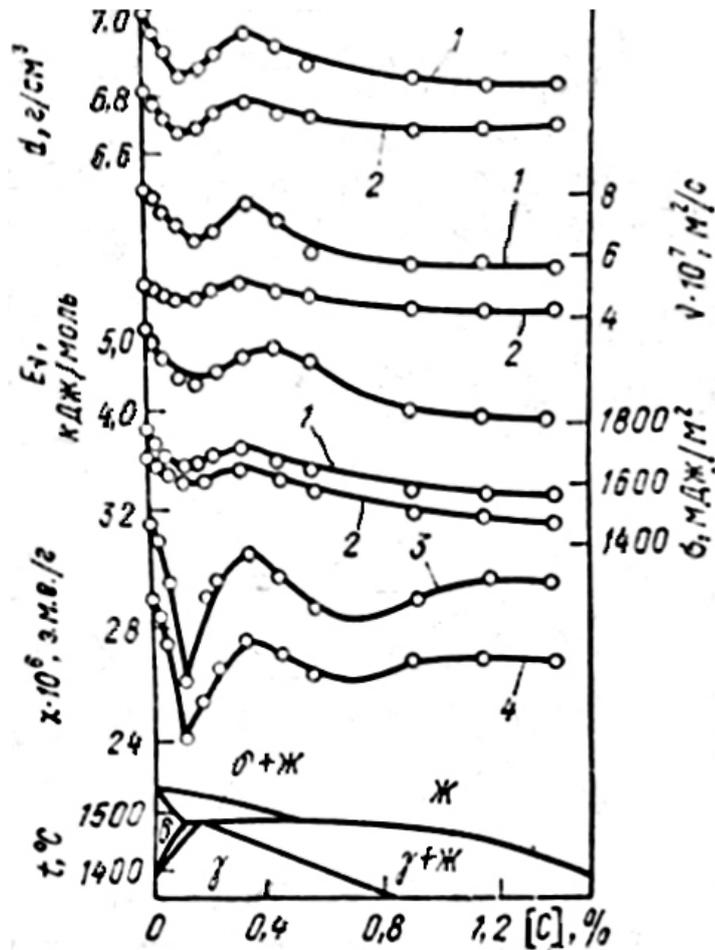


Рисунок 1.6 – Влияние углерода на свойства расплавов железа при $t, ^\circ\text{C}$: 1 – 1550; 2 – 1800; 3 – 1100, 4 – 1575 [38]

5. Минимумы вычисленной по оптическим константам частоте релаксации расплава при 1600 °C и аустенита при 1000 °C [7].

6. Минимум остаточной индукции после отжига [57].

7. При 910 и 1000 °C у аустенита отчетливые максимумы твердости (рисунок 1.7) [85].

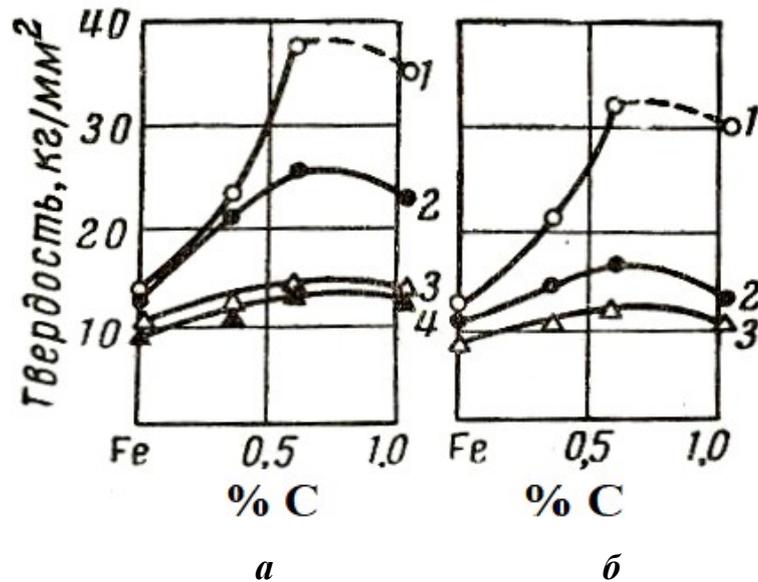


Рисунок 1.7 – Кривые твердости аустенита в зависимости от содержания углерода при 910 (а) и 1000 °С (б). Время выдержки индентора 15 сек (1), 1 мин (2), 5 мин (3) и 10 мин (4) [85]

Интересен комментарий к рисунку: «Твердость аустенита тем выше, чем больше в нем содержание углерода» [85]. И.И. Корнилов [51] привел рисунки из работы [85], повторив комментарий, явно противоречащий максимумам твердости при $\sim 0,6\%$ С на рисунках.

Можно предположить, что эти комментарии связаны с отсутствием гипотезы о природе максимумов твердости аустенита. Такой гипотезой могла бы быть версия об изменении генеалогии атомов железа в аустените [141, 152].

1.2 Ослабление интенсивности влияния углерода – изгибы на кривых свойств при 0,5 – 0,6 % С

При содержании углерода более 0,5 – 0,6 %:

1. Резко уменьшается прирост предела прочности $\Delta\sigma_B$ в результате субкритической закалки от 680 °С и последующего естественного старения [32, 34]. Например, $\Delta\sigma_B$ у сталей с $\sim 0,1$, $\sim 0,3$ и более $\sim 0,6\%$ С составляет ~ 90 , ~ 40 и $\sim 5\%$ соответственно [34].

Поскольку старение происходит в феррите, то неспособность к старению можно связать с изменениями в ансамблях атомов железа, из которых он состоит.

2. Заметно уменьшается темп снижения углеродом сил связи между атомами железа в решетке мартенсита, которые оцениваются по изменению модуля Юнга [57; смотри не кривую, а экспериментальные точки при $\sim 0,6$ и $\sim 0,8$ % С].

3. Заметно уменьшается темп снижения углеродом сил связи между атомами железа в решетке аустенита, которые оцениваются по диффузионным константам [31; смотри экспериментальные точки для сталей с 0,43 и 0,77 % С].

4. Средняя теплоемкость в интервале 17 – 100 °С «вполне отожденных сталей» с 0,45 и 0,54 % С одинакова, хотя у всех остальных сплавов (от 0,11 до 3,27 % С) углерод непрерывно повышает ее [60].

Поэтому вывод авторов работы [60], что «теплоемкость...есть линейная функция состава» не точен и странен, поскольку они ссылаются на работу Meuthena, которым «были замечены некоторые отступления от линейной зависимости» [60] (такая зависимость получается при расчете теплоемкости по правилу смешения, но не опытов [79]).

5. Заметно снижается темп падения теплопроводности при 100 °С, если $C > 0,52$ % [79].

6. Твердость мартенсита перестает расти – на кривой при $C > \sim 0,5$ % появляется площадка [32]. Это вряд ли связано с остаточным аустенитом, поскольку при его содержании 21 % твердость максимальна (\sim HRC 65) [32].

Безупречная версия природы неизменности твердости при $C > \sim 0,5$ % вряд ли возможна, поскольку «многие важные детали» ... «механизма упрочнения при закалке»... «еще требуют выяснения» [79].

Поэтому обратимся к аналогиям.

В однофазной части системы Cu – Zn в интервале ~ 10 – 32 % Zn твердость совершенно не зависит от процента Zn [51]. При ~ 32 % Zn находится конец перитектической горизонтали (отметим, что в однофазных латунях упоминаются соединения Cu_3Zn и Cu_2Zn [51]).

В трехфазной части системы Al – Mg в интервале $\sim 35 - 60$ % Mg твердость совершенно не зависит от процента Mg [51]. При ~ 35 и ~ 60 % Mg находятся концы эвтектических горизонталей.

Концы как эвтектических, так и перитектических горизонталей являются границами между сплавами, имеющими разную структурную наследственность: атомы сплавов, находящихся вне пределов этих горизонталей, не участвуют в эвтектических или перитектических реакциях.

Таким образом, у формы кривой твердости мартенсита есть аналоги в частях систем Cu – Zn и Al – Mg. Поскольку «металлографическая» структура в двух последних системах резко разная, а кривые твердости (с площадками) качественно одинаковые, то полагаем уместным использовать идею об изменении структурной наследственности (генеалогии) атомов. Концу этих горизонталей, как и в стали при $\sim 0,5$ % C, отвечает и качественное изменение интервала кристаллизации.

1.3 Изменение структуры отожженной и закаленной стали при 0,5 – 0,6 % C

1. Феррит теряет способность быть видманштеттовым при $C > 0,5$ %. Изменение морфологии феррита объяснено отсутствием в аустените с $C > 0,5$ % «пакетов дислокационных плоскостей скольжения», облегчающих «возникновение зародышей феррита внутри аустенитных зерен» [114]. Это равносильно признанию «разных аустенитов», которые порождают феррит разной морфологии.

2. Мартенсит меняет свою морфологию от дислокационной (речной, пакетной) к двойниковой (пластинчатой) [35, 79].

Этому дано такое объяснение: «Вполне логично сделать вывод, что в образовании пластинчатого мартенсита ... играет дополнительная деформация двойникованием, а в образовании пакетного мартенсита – дополнительная деформация скольжением» [79].

Но если верно опубликованное в журнале МиТОМ [114] предположение об отсутствии в аустените с $C > 0,5$ % «пакетов дислокационных плоскостей

скольжения» [114], то его производное (мартенсит) может иметь не дислокационную, а двойниковую морфологию.

3. «При значительном развитии ферритовых скоплений, твердая сталь (при содержании углерода 0,5 % и больше) не имеет клеточного (зернистого) строения» [6].

4. Шведский металлург Карл Бенедикс «в 1902 впервые высказал мнение, что углерод растворим в α -железе» ... «феррит, имеющийся в сталях, содержащих более 0,5 % С, он назвал ферронитом» [115].

5. «Значительно труднее происходит образование структурно свободного цементита в доэвтектоидной стали с содержанием углерода от 0,45 % и выше» [99].

6. При $C > \sim 0,6$ % можно измерить тетрагональность (c/a) нелегированного мартенсита (~ 50 экспериментальных точек, опубликованных исследователями разных стран) [57].

Сомнения в однозначной связи тетрагональности с углеродом следует из следующих суждений Г.В. Курдюмова с соавторами: «Перемещение атомов углерода к дислокациям должно сопровождаться изменением периодов тетрагональной решетки мартенсита» ... «однако обнаружить эти изменения рентгенографическими методами пока не удалось, хотя уход из междуузлий такого количества углерода, как 0,1 – 0,2 %, должно вызвать измеримое изменение отношения осей» [57]. Если исходить из того, что «тетрагональная решетка термодинамически более стабильна, чем кубическая при содержании углерода более 0,004 % (по массе)» [57], то странна неизмеримость тетрагональности в сталях с $C < 0,6$ %.

Неизмеримость рентгенографическими методами тетрагональности сталей с $C < 0,6$ % объяснена распадом мартенсита во время закалочного охлаждения из-за высокой температуры M_H [57]. Искусственное понижение M_H введением «2 % Mn позволило получить в стали с 0,5 % С после закалки в воде мартенсит с тетрагональной решеткой» [57]. Это суждение не учитывает влияния марганца: при содержании 2,5 % Mn резко смещается перитектическая точка B в сторону

железа [32], что означает изменение структурной наследственности (генеалогии) атомов железа при меньшем содержании углерода, чем в нелегированных сталях (при 0,5 % С).

Эти данные являются подтверждением связи измеряемой рентгенографически тетрагональности с изменением структурной наследственности атомов железа – в нелегированных сталях при 0,5 % С, а в сталях с ~ 2 % Mn – при меньшем процентном содержании С [32].

Полагаем, сделанный на основании изучения сталей с марганцем вывод о том, что «полученная ранее зависимость c/a от содержания углерода была продолжена в область малых содержаний углерода» [34] не вполне корректен и по другой причине. Вряд ли можно сравнивать дислокационный (С < 0,5 % [35]) и частично двойниковый (С > 0,5 % [35]) мартенситы. Это два «разных мартенсита». В первом углерод понижает модуль Юнга, а во втором – повышает [8]. В родительской фазе этих мартенситов (аустените) углерод повышает и понижает электросопротивление [32] соответственно. Не сравнивают же пластинчатый и зернистый перлиты, хотя у них одинаковый фазовый состав и наполовину одинаковое название.

В заключение приведем общий вывод, сделанный на основании изучения «линейной деформации» (размеров призматических образцов) после 4-х очень разных режимов термической обработки: «сталь резко разделяется на три группы – сталь до 0,55 % С, сталь от 0,55 до 0,85 % С и сталь с содержанием С выше 0,85 %» [24].

Вывод важен тем, что изменение линейной деформации при 0,55 % С с «металлографической» структурой никак не связано, поскольку термообработка была разной – закалка в воду от 600 °С, закалка в масло от 600 °С, закалка в масло от 800 – 950 °С, отжиг при 950 °С.

1.4 Аномалии свойств стальных доэвтектоидных расплавов при ~ 0,5 % С, как следствие наличия промежуточной фазы ~ Fe₄₂C

Структурные диаграммы для жидких сплавов железа с углеродом буквально привязаны к перитектической точке В (~ 0,5 % С) [19].

В некоторых разделах работ [57, 101] довольно часто упоминаются содержания углерода 0,5 или 0,6 %; в первой рассматривается жидкое, а во второй – твердое состояние. Это, наверное, естественно, поскольку «взаимосвязь и взаимовлияние жидкого и твердого состояний» [7] (металлургическая наследственность) установлены экспериментально. «Однако механизм передачи наследственных признаков расплаву, их сохранение, зарождение в нем новых признаков и передача их твердому металлу – все это сложные, во многом неизученные вопросы» [7]. Поэтому уместен формальный подход к поиску причин «взаимосвязи и взаимовлияния» обоих состояний.

Вначале рассмотрим твердое состояние.

Формальным основанием для признания промежуточной фазы ~ Fe₄₂C (~ 0,5 % С) являются следующие, известные исключительно из «настольных» книг по металловедению, качественные изменения структуры и свойств. При С > 0,5 %: мартенсит начинает менять морфологию от дислокационной к двойникованной, становясь катастрофически хрупким, хотя является твердым раствором, становится тетрагональным без оговорок на самоотпуск во время закалочного охлаждения, почти не упрочняется углеродом; феррит теряет способность быть видманштеттовым и упрочняется в результате естественного старения после субкритической закалки; предел текучести феррито-цементитной смеси, независимо от формы цементита, начинает даже понижаться; интервал мартенситного превращения начинает уменьшаться и т.п.

Несмотря на эти общеизвестные факты, наличие фазы ~ Fe₄₂C вряд ли удастся строго обосновать. Во-первых, потому что «до сих пор однозначно не выявлена природа даже наиболее простого карбида – цементита» [19].

Во-вторых, в двойных системах есть не большое, а огромное число соединений со значками «?» или «??», например, ауриду Au_3Cu уделено всего 8 строк, а ауридам Cu_3Au и $CuAu$ – несколько страниц [120], несмотря на огромное число исследований системы $Au - Cu$ (345 ссылок [120]). Та же участь у исследованной Н.С. Курнаковым фазы $FeAl_3$: М. Хансен и К. Андерко считают, что «пока следует сохранить формулу $FeAl_3$ в качестве «удобного обозначения» [120]. Возможно, то же будет и с $Fe_{42}C$.

В-третьих, систему $Fe - C$ нельзя отнести «к какому-либо определенному типу жидких систем, классификация которых предложена Ф. Зауервальдом» [85]. Классификация основана и на наличии аномалий на кривых свойств расплавов и промежуточных фаз в твердом состоянии [3, 142, 182].

В-четвертых, «довольно трудно установить химическое соединение, которому соответствует на кривой ... то максимум, то минимум, то просто перелом» ... «Однако для использования этих кривых принципиально безразлично, чем именно это объясняется ...» [30]. Последнее суждение В.С. Меськина важно, т.к., например, на кривых электросопротивление – процент C расплава при $\sim 0,5\% C$ может быть максимум, или минимум [7], или изгиб [3].

Цель настоящего раздела – найти дополнительные формальные доводы в пользу наличия в системе $Fe - C$ промежуточной фазы $\sim Fe_{42}C$ на основе следующих максимумов, минимумов и изгибов на кривых свойств расплавов при $\sim 0,5\% C$:

1. Кинематическая вязкость, независимо от температуры перегрева над линией ликвидуса [3], энергия активации вязкого течения [38], плотность и поверхностное натяжение [40], электросопротивление [38] расплава и аустенита при $1200\text{ }^\circ C$ имеют максимум при $\sim 0,5\% C$ (рисунок 1.8).

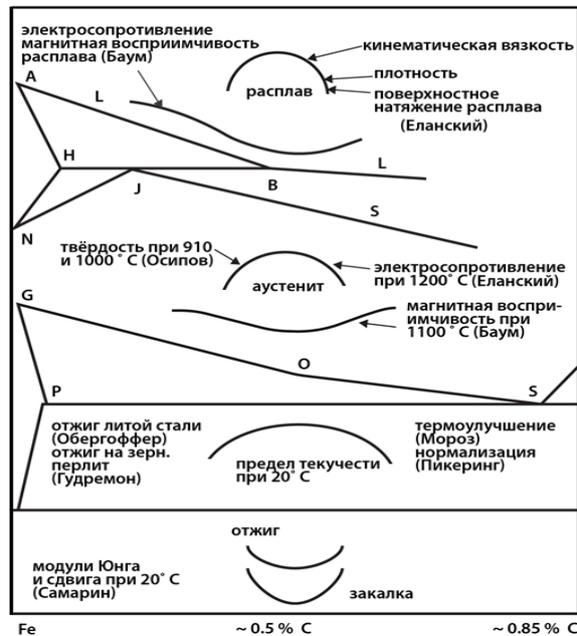


Рисунок 1.8 – Диаграмма Fe – C и зависимость свойств от содержания углерода

Это позволяет декларировать соединение $Fe_{42}C$, исходя из утверждения: «Изотермы вязкости часто имеют максимум при концентрациях, соответствующих составу интерметаллического соединения» [3]. Такое же утверждение – для энергии активации вязкого течения [3].

2. Магнитная восприимчивость расплава и аустенита (рисунок 1.8), электронные характеристики (концентрация носителей и частота релаксации) и электросопротивление расплава и аустенита при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ имеют минимум при $\sim 0,5\text{ \% C}$ [7], что явно противоречит упомянутому в пункте 1. Это отмечено авторами работы [7]. Для настоящей работы важно, что минимум и максимум являются сингулярными точками – признаками промежуточной фазы.

3. Изотермы динамической вязкости при $1550 - 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ имеют резкий изгиб при $\sim 0,5\text{ \% C}$ [38]. Такой ход кривых привел к заключению: «В некоторых случаях максимум ... вырождается в точку перегиба на изотермах» [38], что также является признаком наличия промежуточной фазы в твердом состоянии [38].

4. Иллюстрацией к цитате о вырождении максимума является ход изотерм электросопротивления при $1550 - 1650\text{ }^{\circ}\text{C}$: резкий рост до $\sim 0,5\text{ \%}$, а затем почти линейные участки с небольшим наклоном [3]. Изгиб кривых объяснен так: «в

пределах этих двух участков, по-видимому, существуют два различных по своей структуре раствора углерода в железе» [85] с «большой разницей в растворимости углерода в δ - и γ -фазах» [3].

Описываемые кривые сопротивления удивительно напоминают зависимость от процента % С твердости мартенсита, который является производным аустенита и расплава, а кривая вязкости расплава – кривую сил связи в решетке мартенсита (оценивается по характеристической температуре и модулю упругости) [57].

Это совпадение может быть случайным, а может быть проявлением существования «единого элемента конденсированного состояния» [7], единого для двух растворов – расплава и мартенсита. Таким элементом может быть «ассоциация атомов, связанных качественно одними и теми же силами при любой температуре существования конденсированного состояния» [7]. Эта версия не безупречна, т.к., например, одинаковые максимумы электросопротивления расплава и аустенита, минимумы магнитной восприимчивости, электронных характеристик расплава и аустенита «нельзя объяснить изменением фазового состава» [7], т.е. ассоциациями атомов.

Полагаем, «единым элементом» может быть отдельный атом железа (их абсолютное большинство), который наделен углеродом разной генеалогией левее и правее точки В (0,5 % С): расплав $\rightleftharpoons \delta\text{-Fe} \rightleftharpoons \gamma\text{-Fe} \rightleftharpoons \beta\text{-Fe} \rightleftharpoons \alpha\text{-Fe}$ и расплав $\rightleftharpoons \gamma\text{-Fe} \rightleftharpoons \alpha\text{-Fe}$ соответственно [32]. Если это не так, то нужно убедительное объяснение, почему углерод – примесь внедрения – понижает электросопротивление правее его максимума при ($\sim 0,5$ % С) как расплава, так и твердого раствора (аустенита), или почему углерод, резко снижающий силы связи в решетке мартенсита при его содержании до $\sim 0,5$ % С, практически перестает влиять, когда $C > 0,5$ % [57], как и на твердость мартенсита, как и на вязкость расплава с $\sim 0,5 - 1$ % С [3].

5. Вязкость расплава определяется межчастичным взаимодействием, «теми же силами, которыми обусловлено существование интерметаллидов в твердом состоянии» [3]. Эти силы, согласно [3], приводят «к возникновению

преимущественных группировок атомов внутри жидкого расплава». Такие группировки в твердом состоянии в [57] ни разу не упоминаются, а в жидком состоянии «происходящее изменение структуры ближнего порядка...», лишь «по формальным признакам» соответствует переходу от ОЦК к более плотно упакованной ГЦК решетке» [7]. И структурные диаграммы [38] расплавов, основанные на упомянутых группировках, являются всего лишь «гипотетическими» [38]. (Есть и другая версия «об отсутствии структурных превращений в расплавах Fe – C» [7]). Это позволяет дать иную версию аномалий свойств расплавов, связав их с фазой $\sim \text{Fe}_{42}\text{C}$.

6. Зависимость скорости обезуглероживания расплава V_C от концентрации углерода в 50 и 150 т мартенах выражается кривой с плоским максимумом при 0,25 – 0,35 % C (степень перегрева над ликвидусом ~ 100 °C) [38].

Поскольку при примерно указанном перегреве кривая скорости изменения концентрации водорода V_H имеет минимум при $V_C = 0,0065$ %/мин [38], то интересны те содержания углерода, при которых $V_C = 0,0065$ на кривых V_C – процент C. Это – $\sim 0,2$ и $0,55$ % C [38]. Примерно этим содержанием углерода отвечают перитектические точки J и B , к которым привязаны структурные схемы строения надперитектических расплавов, основанные на аномалиях их свойств при $\sim 0,2$ и $\sim 0,5$ % C [38].

Между тем, промежуточным фазам с открытым максимумом (NiAl) или образующимся в результате упорядочения в твердом состоянии (Ni_3V , Ni_3Cr) отвечают экстремумы коэффициента диффузии и растворимости водорода в расплаве [38]. Это позволяет предполагать, что экстремум на кривой $V_H - V_C$ [40] обусловлен промежуточной фазой при $\sim 0,5$ % C.

7. Если не пренебрегать экспериментальными точками, то на касающихся поведения кислорода (в период чистого кипения в 150-т мартене) 4-х кривых наблюдаются локальные экстремумы при 0,5 – 0,55 % C. Такой же экстремум – для активности кислорода при $\sim 0,55$ % C [38] То же – для концентрации и активности кислорода, значения которых «в интервале 0,5 – 0,6 % C располагаются выше значений, соответствующих линиям регрессии» [38].

Объяснение («при 0,7 – 0,5 % С создаются условия для накопления кислорода, а при содержании углерода < 0,5 % – условия для его интенсивного расходования на реакцию обезуглероживания» [38]) не удовлетворяет авторов: «Однако отмеченные причины самоускорения кипения не объясняют, почему это явление происходит, независимо от типа и садки агрегата, именно в интервале 0,3 – 0,6 % С. Возможно, для объяснения необходимо привлечение информации об изменении свойств и структуры металла ...» [38].

Полагаем, информация о фазе $\sim \text{Fe}_{42}\text{C}$ может помочь по-иному взглянуть на коллизию с объяснением самоускорения кипения.

8. Обсуждение «самоускорения кипения металла при 0,4 – 0,6 % С» [38] сделано без упоминания атомов железа [142], которых при $\sim 0,5$ % С 97 – 98 штук на сотню атомов расплава. Эти 97 – 98 атомов не только являются средой, где осуществляются «потоки углерода и кислорода в реакционную зону» [101], но и уникально агрессивной средой в системе Fe – Fe_3C : расплав с 0,5 % С, и только он, при температуре перитектики буквально поглощает ранее выделившийся высокотемпературный δ -феррит. Полагаем, такой расплав с $\sim 0,5$ % С можно назвать «самостоятельным индивидом», каковым Н.С. Курнаков считал химическое соединение [23].

9. Три кривых (при перегревах над линией ликвидуса на 40 – 59, 80 – 100 и > 100 °С) V_C – процент С пересекаются в одной точке с абсциссой $\sim 0,55$ % С [38].

Пересечение означает исключение второго влияющего фактора (температуры перегрева) – первым является процент С – при $\sim 0,55$ % С. Это возможно, когда расплав с $\sim 0,55$ % С является яркой индивидуальностью – промежуточной фазой. В подтверждение этого тезиса сошлемся на аналогии. Две кривые электросопротивления отоженных и литых сплавов имеют изгиб и касаются друг друга в единственной точке, отвечающей фазе AuSb_2 [23], что означает отсутствие разницы в электросопротивлении между обоими состояниями. Эта фаза интересна тем, что ликвидус в ее окрестностях [23] напоминает ликвидус вблизи точки В системы Fe – С. Если, следуя Д.К. Чернову,

провести вертикаль при 0,5 % С (она увековечена на надгробном памятнике в Ялте), то картинка у конца перитектической горизонтали (точка В) в системах Au – Sb и Fe – С будет одинаковая [58, 148, 171, 186, 187].

Вторая аналогия: при 0,2 % С пересекаются четыре очень разных по форме кривых вязкости расплавов с 0,001, 0,002, 0,003 и 0,006 % кислорода [7]. Эта нечувствительность ко второму влияющему фактору (проценту кислорода) свидетельствует о яркой индивидуальности расплава с 0,2 % С. Такое содержание углерода называется «критическим» [7], что позволяет назвать «критическим» и ~ 0,55 % С, когда пересекаются в одной точке (~ 0,55 % С) три упомянутые кривые V_c – процент С [101].

10. Согласно данным [38], температура расплава непрерывно повышается в период чистого кипения по мере уменьшения процента С. Но это не совсем так: экспериментальные точки внутри «линейной» полосы разброса свидетельствуют площадку при ~ 0,4 – 0,6 % С. Такая же почти площадка – по экспериментальным точкам – и у жидкотекучести, как и у плотности расплава (1600 °С) и аустенита (1300 °С) [7], как и у динамической вязкости при 1600 и 1700 °С [38].

Почти площадки (почти неизменность свойств) показаны Н.С. Курнаковым вблизи соединений $FeAl_3$, Pb_3Na и Cu_3Zn [123], т.е. тоже могут быть признаком наличия промежуточных фаз, не очень уверенно определяемых и иногда отсутствующих на большинстве диаграмм, например, Cu_3Zn .

11. Уверенному определению «следов» фазы ~ $Fe_{42}C$ будет мешать и неопределенность с абсциссой точки В: на официальных диаграммах 1948 – 49 г.г. Германии, США и СССР она находилась при 0,35, 0,5 и 0,5 % С [115], соответственно.

Вряд ли немецкий вариант, восходящий к первооткрывателям перитектики Р. Руеру и Р. Клесперу (1914 г.) [115], являлся плодом фантазии, поскольку при ~ 0,35 % С уверенно фиксируется максимум на кривых плотности, поверхностного натяжения, кинематической вязкости и магнитной восприимчивости расплавов, в последнем случае – и для аустенита (1100 °С) тоже [38]. Из-за этого, подчиняясь реалиям, на «структурную диаграмму» расплавов

Fe – C вводится вертикаль при $\sim 0,35$ % C, которая ни с какими структурными превращениями в расплаве не связана [38].

Выскажем осторожное предположение: аномалии свойств расплавов при 0,35 % C являются реакцией на левую границу гомогенности фазы $Fe_{42}C$.

Предположение основано на аналогии: минимум магнитной восприимчивости расплава при 680 °C отвечает левой границе гомогенности соединения Sb_2Te_3 , а при стехиометрическом составе – изгиб кривой в твердом состоянии (20 °C), без всякой реакции на левую границу [40].

12. Эти же кривые с диаграммой Sb – Te приведены в учебнике [61], но без комментариев, в том числе и по поводу ~ 10 -кратного изменения восприимчивости при добавлении ~ 5 % Te к Sb [61]. Между тем, на участке 0 – 5 % Te ликвидус почти плоский [122; смотри экспериментальные точки Фейя и Ашлея].

В системе Fe – Fe_3C самый плоский участок ликвидуса находится при $\sim 0,5$ – 1 % C [115], что может быть связано – является причиной или следствием – с аномалиями свойств в жидком и твердом состоянии при $\sim 0,5$ % C, как это наблюдается в системе Sb – Te [123], .

13. В точке В (0,5 % C) линия ликвидуса имеет изгиб, что, согласно исследованиям Курнакова [156], свидетельствует о наличии соединений. Эта связь подчеркивается названием работы 1901 г. «Нахождение состава определенных соединений по методу плавкости» [7], т.е. по форме линии ликвидуса.

Усилим значение обсуждаемого цитатами из работ А.М. Самарина с соавторами: «Форма линии ликвидуса и в сплавах железа с углеродом несомненно является одним из факторов ...» [101], «В интервале 1550 – 1750 °C проявляется минимум плотности при 0,5 % C» [19, 155].

В других двойных системах с конфигурацией линии ликвидуса, как вблизи точки В диаграммы Fe – C, не большое, а огромное число промежуточных фаз. Другими словами, аналогов у $Fe_{42}C$ весьма много.

Приведенные экспериментальные данные из разных исследований могут свидетельствовать о наличии промежуточной фазы $\sim \text{Fe}_{42}\text{C}$, проявляющей себя аномалиями свойств при $\sim 0,5\%$ C в жидком и твердом состояниях. Возможно, «фаза Fe_{42}C » является, как и «фаза FeAl_3 », удобным обозначением аномалий свойств обоих состояний при $\sim 0,5\%$ C.

Для передачи кодирования информации от расплава аустениту, а затем мартенситу или феррито-цементитной смеси необходим механизм, природа которого не ясна, хотя взаимосвязь свойств, как следует из схематизированных зависимостей (рисунок 1.8), однозначна.

1.5 Признаки наличия промежуточной фазы $\sim \text{Fe}_{42}\text{C}$ ($\sim 0,5\%$ C), образующейся по перитектоидной реакции

П. Обергоффер не прокомментировал явную аномалию – максимум σ_S отоженной стали с $\sim 0,5\%$ C [83], а Э. Гудремон скрыл его, проведя кривую мимо экспериментальной точки [32]. Максимум σ_S при $\sim 0,5\%$ C после термоулучшения (отпуск при $600\text{ }^\circ\text{C}$) [74] исключает значение «металлографической» структуры.

Максимум (сингулярная точка) – признак наличия промежуточной фазы $\sim \text{Fe}_{42}\text{C}$ ($\sim 0,5\%$ C). Она может образовываться по перитектоидной реакции. Перитектоидную горизонталь заимствуем с диаграмм Робертса-Аустена, Роозебума, Карпентера и Киллинга, Аптона, которые обнаружили тепловые эффекты не только при A_{r3} , A_{r2} , A_{r1} , но и при $\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ (у 28 сплавов системы Fe – Fe_3C) [115]). К этим данным можно отнестись с учетом высказывания Н.С. Курнакова («Теперь, столетие спустя, мы приступаем к разрешению тех же вопросов ...») [58]) и А.А. Бочвара («... старая диаграмма ... больше соответствует тому, что мы получаем на практике») [15]).

Из рассмотрения официальных диаграмм состояния Fe – Fe_3C СССР и США [115] следует: у единственной стали с $0,5\%$ C имеет место качественное изменение интервала кристаллизации (из-за изгиба ликвидуса в точке B ($0,5\%$ C, $\sim 1490\text{ }^\circ\text{C}$)) и качественное изменение интервала перекристаллизации (из-за

изгиба линии GOS в точке O (0,5 % C, ~ 770 °C), что особенно хорошо видно, если на линию нанесено ~ 60 экспериментальных точек [115] (рисунок 1.9).

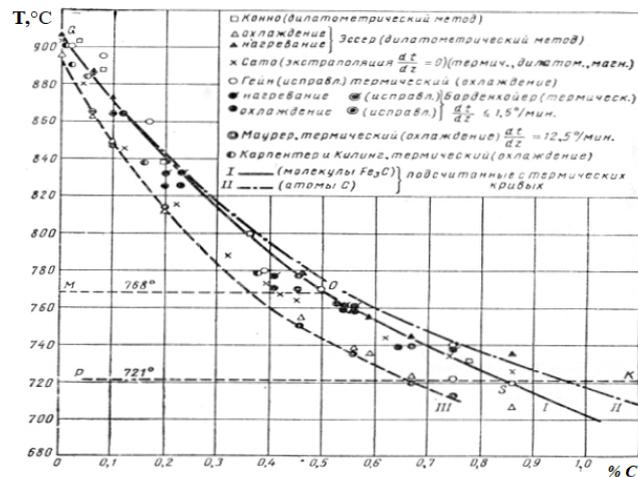


Рисунок 1.9 – Линия GOS диаграммы железо – углерод с экспериментальными точками (по данным разных исследователей) [115]

Проведем аналогию с известными фазами, образующимися по перитектоидной реакции. При 320 и 380 °C образуются фазы $Pu_{19}Pu$ и $PuZr_3$, имеющие составы эвтектоидных точек при 400 и 618 °C [2] соответственно, в которых качественное изменение интервала перекристаллизации очевидно. При ~ 650 и 1035 °C образуются фазы Mn_5Ge_2 и U_7Ge . Первая имеет состав дистектической точки при 920 °C, а вторая – точки изгиба ликвидуса при ~ 1350 °C [25] соответственно. Таким образом, признаками наличия фазы ~ $Fe_{42}C$ являются: максимумы σ_S , перитектоидная горизонталь, аналогии с другими фазами.

Отметим также, что при 0,5 – 0,6 % C интервал перекристаллизации по сдвиговому механизму ($M_H - M_K$) имеет максимальную ширину (рисунок 1.10), что свидетельствует о подавлении мартенситного превращения при этом содержании углерода, чему не найдено объяснения [35]. Таким же образом подавляют мартенситное превращение признанные фазы $FePt$ и Fe_3Pt [22]. По-видимому, так же влияет фаза $Fe_{42}C$.

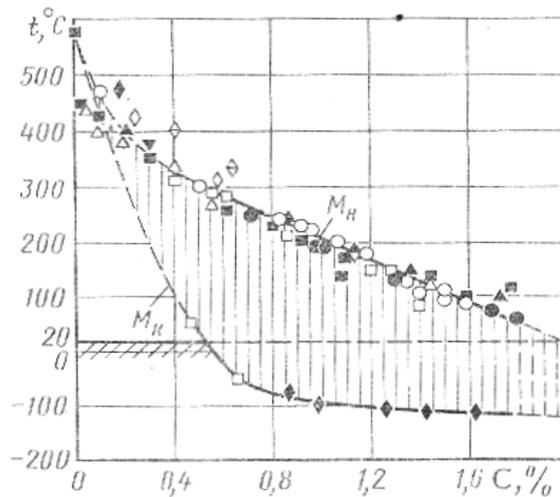


Рисунок 1.10 – Зависимость мартенситных точек от содержания углерода (по данным разных исследователей) [35]

1.6 Связь твердости доэвтектоидных сталей, измеренной по Бринеллю шведскими металловедами Иоганном Августом Бринеллем и Карлом Бенедиксом, с диаграммой Fe – C

«В 1900 году была опубликована и на парижской всемирной выставке продемонстрирована известная шариковая проба Бринелля. Шариковая проба, как это очень подробно выяснил П. Людвик, представляет конечный результат развития первоначальных способов Герца – Ауэрбаха – Феппеля – Шверда». «В 1907 году ... Н.С. Курнаков и С.Ф. Жемчужный определили схему соотношений твердости в зависимости от состава для двойных сплавов, и с тех пор можно считать метод твердости окончательно введенным в число методов физико-химического анализа» [96].

Но, чтобы использовать измерение твердости в качестве упомянутого метода, необходимо иметь хоть какое-то общее представление о зависимости твердости мартенсита (продукт закалки) и феррито-цементитной смеси (продукт отжига) от содержания углерода (процента C).

В работе [57], например, нет ни единой зависимости HB (HRC) – процент C, хотя потребительской ценностью обладают свойства, а не особенности перлитного или мартенситного превращений. В учебниках даются линейные

(аддитивные) зависимости НВ – процент С после отжига [35] и закалки [81]. (Тогда как, в действительности [34] твердость закаленных сталей интенсивно растет до ~ 0,6 % С, дальнейшее увеличение содержания углерода практически не повышает твердости) (рисунок 1.11).

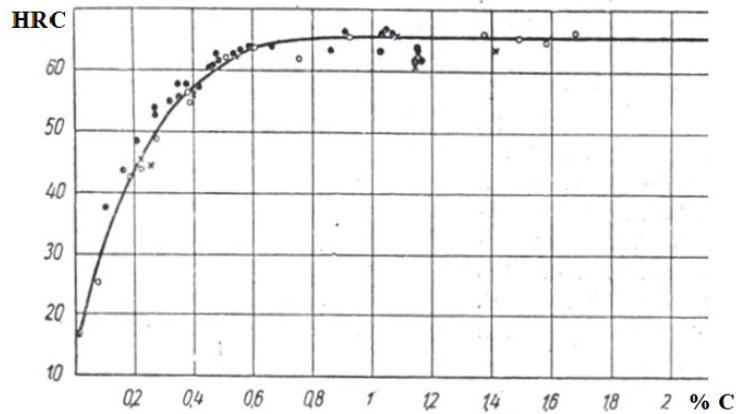


Рисунок 1.11 – Твердость стали в закаленном состоянии [34]

Это не соответствует правилу (закону) Курнакова-Жемчужного [58] о линейной (аддитивной) зависимости свойств от состава у сплавов-смесей [35], каковыми являются отожженные стали.

Между тем, Н.С. Курнаков, Н.В. Агеев и С.А. Погодин в 1928 году показали «отступления в эвтектических системах от диаграмм свойств, установленных теоретически Н.С. Курнаковым и С.Ф. Жемчужным» [58]. Иллюстрации этих «отступлений» [58], на наш взгляд, исключают применение упомянутого правила (закона Курнакова).

Поскольку содержания углерода отличаются в разных исследованиях, то вместо таблицы численные значения даны в строчку. Первое число – процент С, второе – твердость после отжига, третье – твердость после закалки.

1. Данные Бринелля по НВ: 0,1/97/149; 0,2/115/196; 0,35/156/402; 0,45/191/555; 0,66/202/578; 0,92/258/627 [70, 99] (рисунок 1.12).

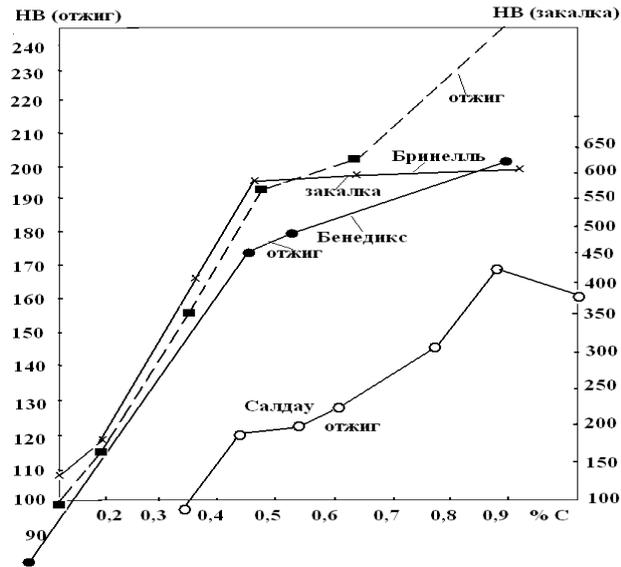


Рисунок 1.12. – Зависимость твердости от содержания углерода в отожженных и закаленных сталях. По данным разных авторов.

2. Данные Бенедикса по HV: 0,08/0,83; 0,45/179; 0,55/183; 0,90/199; 1,2/192 [100] (рисунок 1.12).

3. Данные П.Я. Салдау (коллеги Н.С. Курнакова по Горному институту) по HV: 0,35/98, 0,45/120, 0,54/122, 0,63/129, 0,81/146, 0,89/185 (рисунок 1.13) [99].

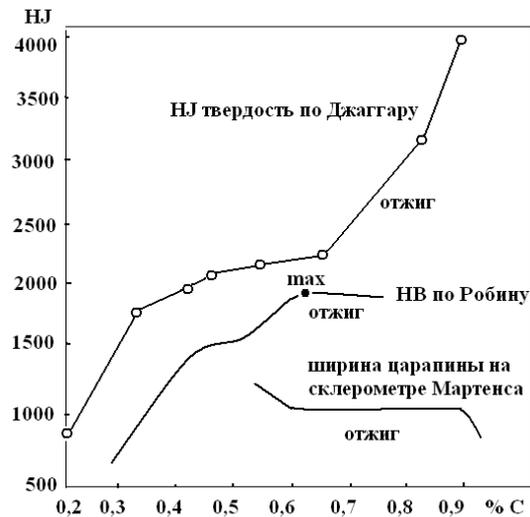


Рисунок 1.13 – Зависимость твердости от содержания углерода в отожженных сталях. По данным разных авторов

4. Данные Бойнтонна по НЖ (твердость по Джаггару, определяемая по числу оборотов при сверлении алмазным острием лунки определенного размера) [94]:

0,2/842/18; 0,35/1745/54; 0,45/1957–; 0,48/2046/–; 0,58/2090/105; 0,68/2147/–; 0,86/3129/111; 0,91/3,924/ – (рисунок 1.13).

5. Данные Робина представлены в виде рисунка для отожженных сталей с $\sim 0,1 - 1,5 \% C$ [94] (рисунок 1.13):

В интервале $\sim 0,4 - 0,5 \% C$ заметно снижается темп роста НВ, как и твердости по Шору при проценте $C > \sim 0,4$ [94].

Повышение процента C уменьшает ширину штриха от царапания на склерометре Мартенса, но в интервале $\sim 0,6 - 0,9 \% C$ она одинакова (рисунок 1.13).

Интересно, что Ф. Робин и Н.А. Минкевич не обратили внимания на абсолютный максимум НВ при $\sim 0,6 \% C$. Оба они отметили «трудно объяснимый результат» [70] – при определении твердости по «методу Робина» [94] (шлифованием на наждачной бумаге) «минимальная потеря в весе наблюдается при $0,4 \% C$ » (рисунок 1.13) [94].

6. Данные Ганемана и Кюхнеля по ширине штриха на склерометре Мартенса для отожженных при $800 - 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (второе число), закаленных от $750, 850$ и $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ (третье, четвертое и пятое числа соответственно; перед вторым – пятым числами убраны два нуля перед значащими цифрами) [26]:
 0,34/235/185/175/150; 0,44/235/180/170/130; 0,50/200/175/145/130;
 0,65/200/175/145/130 (рисунок 1.13).

Эти результаты привели к выводу: «Испытания на склерометре Martensa показывают, что твердость при различных температурах закалки возрастает лишь до $0,44 \% C$, при дальнейшем увеличении C она остается постоянной» (рисунок 1.13) [26]. На самом же деле, твердость как после всех видов закалки и отжига неизменна (для каждого режима) при $0,5$ и $0,65 \% C$, что исключает влияние структуры на характер зависимости ширины штриха при $C > 0,5 \%$.

Таким образом, подтверждаются данные Бринелля и Бенедикса (рисунок 1.12 и рисунок 1.13): резко ослабляется влияние углерода, если его больше $\sim 0,5 \%$, на твердость отожженной стали, несмотря на увеличение доли сверхтвердого (по отношению к ферриту) цементита.

Это противоречит «здравому смыслу» и правилу аддитивности (правилу Курнакова-Жемчужного).

Правее точки B ($\sim 0,5$ % C) диаграммы $Fe - C$ имеет место не только изменение структурной наследственности фаз (δ -фаза уже не образуется), но и происходит качественное изменение интервала кристаллизации из-за изгиба ликвидуса в точке B .

Отметим: качественное изменение интервала кристаллизации является фундаментальным признаком конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся фаз, которые «классифицируют по разным признакам» [7]. Соображения о наличие промежуточной фазы $\sim Fe_{42}C$ ($\sim 0,5$ % C) в аустените и мартенсите изложены в [140, 154, 158, 171, 183].

Отметим особо: при $\sim 0,5$ % C имеет место не только качественное изменение интервала кристаллизации, но и качественные изменения интервала перекристаллизации (рисунок 2.9) по диффузионному механизму из-за изгиба линии GOS в точке O (0,5 % C), что хорошо видно, когда на эту линию нанесено ~ 60 экспериментальных точек [115].

Качественно меняется при $\sim 0,5$ % C и интервал перекристаллизации по мартенситному (рисунок 1.10) механизму ($M_n - M_k$) из-за того, что углерод понижает M_n и M_k , но при его содержании более $\sim 0,6$ % M_k не зависит от содержания углерода [35].

Таким образом, твердость по Бринеллю, измеренная Бринеллем, выявляет аномалии свойств стали с $\sim 0,5$ % C , которые связаны с качественными изменениями интервалов кристаллизации и перекристаллизации по диффузионному и мартенситному механизмам.

А.П. Салдау [99] и М.Г. Лозинский [64] показали максимум НВ отожженной стали околоэвтектоидного состава ($\sim 0,9$ % C), что означает снижение цементитом твердости. Максимум НВ (П.Я. Салдау) был известен Н. С. Курнакову, что – в том числе – привело его (совместно с Н.В. Агеевым и С.А. Погодиным) к отказу от правила аддитивности (правило Курнакова – Жемчужного) [136, 140].

1.7 Признаки проявления эффекта «памяти жидкости» в стали и чугуне

«Явление структурной наследственности» [78] используется промышленностью, хотя «механизм передачи наследственных признаков расплаву, их сохранение, зарождение в нем новых признаков и передача их твердому металлу – все это сложные, во многом неизученные вопросы» [7].

На трех примерах попробуем обосновать предположение, что одним из механизмов передачи наследственных признаков может быть эффект «памяти жидкости», который заключается в сохранении ее свойств при очень сильном разбавлении [2].

1. Среди доэвтектоидных отожженных [83] и термоулучшенных [74] сталей, у стали с $\sim 0,5\%$ С имеет место максимальный предел текучести, что не связано с металлографической структурой: в первых есть структурно свободный феррит, во вторых цементит глобулярный.

При $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ феррит, в котором (при напряжении, равном пределу текучести) начинается заметная пластическая деформация, очень сильно разбавлен углеродом по отношению к родительским фазам – расплаву и аустениту, имеющим при $\sim 0,5\%$ С максимумы, например, электросопротивления и его температурного коэффициента [7]. Можно предположить связь описанных экстремумов свойств трех растворов (расплава, аустенита и феррита) с эффектом «памяти жидкости».

2. Синтетический чугун с $3,5\%$ С выдерживали до 150 мин при $1480\text{ }^{\circ}\text{C}$ [49, 50]. На 16-ти кривых есть экстремумы свойств после выдержки 120 мин (зависимость разных свойств чугуна приведена на рисунке 1.14 схематизировано), например, у продолжительности эвтектического превращения; у коэффициента активности углерода в сплаве эвтектического состава при эвтектической температуре; у эвтектической концентрации углерода; у коэффициентов диффузии алюминия в аустените при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в процессе алитирования) и углерода при $940\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в процессе обезуглероживания); у температур начала и конца эвтектоидного превращения при нагреве; у коэффициента термического

расширения при 20 – 100 °С; у модуля упругости; у коэффициента диффузии углерода в феррите при 600 °С. Все три раствора (кристаллизующийся расплав, аустенит, феррит) качественно одинаково реагируют на выдержку 120 мин, несмотря на большую разницу в содержании углерода в них, что может быть проявлением эффекта «памяти жидкости».

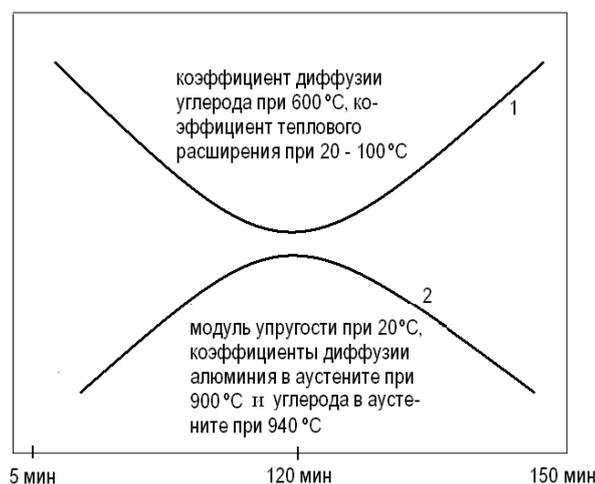


Рисунок 1.14 – Схематизированная зависимость характеристик структуры и свойств от времени выдержки синтетического чугуна с ~ 3,5 % С и 1,7 % Si от времени выдержки при 1480 °С (данные [49]): 1 – температура конца эвтектоидного превращения, продолжительность эвтектического превращения, энергия активации диффузии алюминия при 900 °С, дисперсность перлита, количество графита; 2 – дисперсность перлита, энергия активации диффузии углерода в феррите при 600 °С, количество связанного углерода, твердость перлита

Важно заключение авторов [49]: «закономерно изменяется как микроструктура, так и структурно чувствительные свойства ...» Но столь же закономерно изменяются и свойства, мало зависящие от структуры» — «коэффициент теплового расширения и модуль упругости которые ... определяются прочностью межатомных связей».

3. Если в жидкой стали большое количество водорода [38], то, «несмотря на многочисленные нагревы и охлаждения», металл будет более хрупким. Следовательно, «память» о водороде, которого уже нет, сохраняется.

1.8 Выводы по главе 1

Проведением в главе 1 анализа литературных данных по свойствам сталей, содержащих $\sim 0,5$ % С (феррито-цементитной смеси, твердых растворов (мартенсита, аустенита) и расплава)) установлены, многочисленные аномалии физико-механических свойств. Сделано предположение, что ответственными за аномалии свойств сталей с содержанием углерода $\sim 0,5$ % являются: 1. В точке B диаграммы железо – углерод из-за изгиба ликвидуса при 0,5 % С имеет место качественное изменение интервала кристаллизации, что является фундаментальным промежуточных фаз; 2. 0,5 % С является границей между доперитектическими ($\sim 0,1 - 0,5$ % С) и заперитектическими ($C > 0,5$ %) нелегированными сталями, имеющих кардинально разную структурную наследственность атомов железа (точнее – твердых растворов на основе его модификаций) – расплав $\rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \alpha$ и расплав $\rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \alpha$ соответственно.

На основании установленных закономерностей по аномалиям свойств сталей, содержащих $\sim 0,5$ % С, в диссертационной работе была поставлена цель: разработать и дать научное обоснование единому для основных промышленных сплавов критерию оценки взаимосвязи свойств сплавов с диаграммами состояния, а также объяснить особенности изменений физико-механических свойств железа и сталей в подкритическом интервале температур.

Поставленная в диссертационной работе цель достигается посредством решения следующих задач:

1. Разработать и научно обосновать с использованием диаграмм состояния единую систему оценки формирования комплекса свойств основных промышленных сплавов (стали, латуни, силумина, бронзы, магналия и др.).

2. Установить на основании разработанной системы фундаментальный признак (критерий), позволяющий дать объяснение природы аномалий свойств промышленно используемых сплавов.

3. Проверить достоверность установленного критерия при оценке взаимосвязи физико-механических и технологических свойств промышленно используемых сплавов с диаграммами состояния.

4. Теоретически проанализировать, обобщить и исследовать экспериментально изменения физических и механических свойств железа и сталей в области температур ~ 650 , ~ 450 и ~ 200 °С для объяснения природы этих изменений.

5. Разработать режимы термической обработки штамповой стали 5Х2СМФ и конструкционной стали 36Х2Н2МФА на основании полученных экспериментальных данных, позволяющих повысить эксплуатационные свойства сталей.

6. Создать базы данных для ЭВМ, содержащих сведения по зависимости физико-механических свойств железа и сталей от температуры нагрева с учетом полученных в работе экспериментальных данных.

ГЛАВА 2 РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ, ПОЗВОЛЯЮЩЕЙ УСТАНОВИТЬ СВЯЗЬ ХАРАКТЕРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ С ДИАГРАММАМИ СОСТОЯНИЯ

2.1 Качественное изменение интервала кристаллизации и изменение структурной наследственности атомов

Промежуточные фазы, как известно из основ физико-химического анализа, порождают на кривых «свойство – состав» экстремумы или изгибы кривых, что может быть интересным для практики.

Основная трудность – идентификация фаз, поскольку, согласно учебному пособию для металлургических вузов: «промежуточные фазы классифицируют по разным признакам»; «всеобъемлющей классификации промежуточных фаз на основе какого-либо единственного признака в настоящее время нет»; «промежуточные фазы обычно» – но не всегда – «имеют кристаллическую структуру, отличную от структуры компонентов»; формульный состав (A_nB_m) промежуточной фазы может находиться «за пределами области ее гомогенности» [41].

Признаками промежуточной фазы являются: 1) экстремумы или изгибы кривых «свойств – состав»; 2) качественное изменение интервала кристаллизации (перекристаллизации), $(K_\Delta$, где Δ – концентрационная зависимость качественных изменений интервалов кристаллизации (перекристаллизации) на диаграммах состояния сплавов, что является характерным признаком для установленных (конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся) промежуточных фаз (рисунок 2.1).

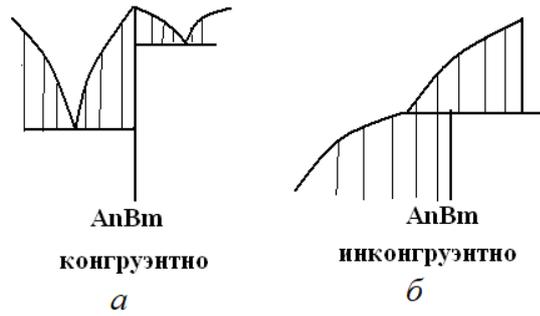


Рисунок 2.1 – Схематизированное изображение инконгруэнтно (а) и конгруэнтно (б) плавящихся фаз

K_{Δ} имеет место в эвтектической точке, у концов эвтектических или перитектических горизонталей, у изгиба ликвидуса или солидуса, если характер изменения отвечающих им солидуса или ликвидуса монотонен.

Последний критерий мы считаем фундаментальным, что поясним на примере основы твердых сплавов – карбидов: WC (рисунок 2.2), TaC (рисунок 2.3) и TiC [125] (рисунок 2.4).

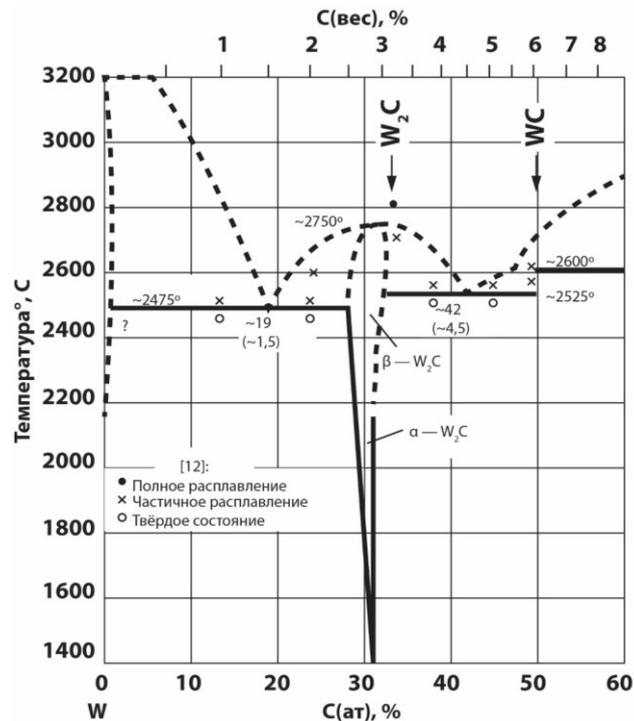


Рисунок 2.2 – Диаграмма состояния W – C [125]

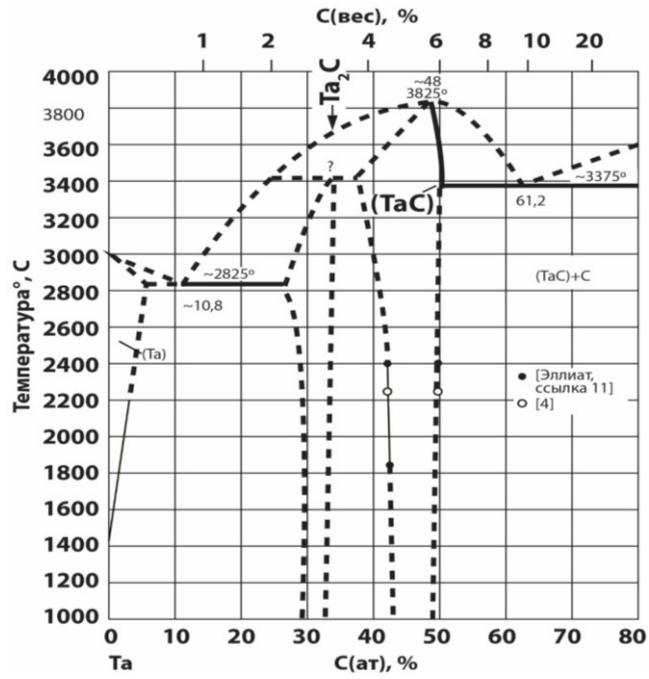


Рисунок 2.3 – Диаграмма состояния Ta – C [125]

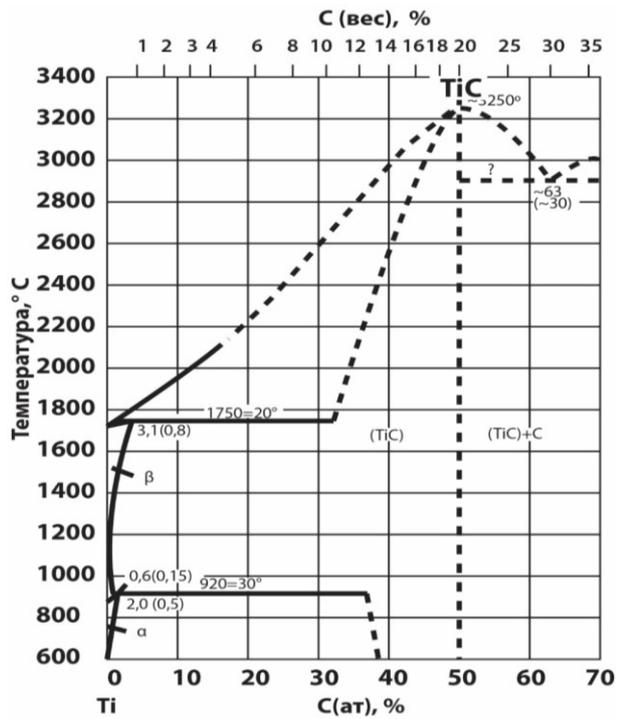


Рисунок 2.4 – Диаграмма состояния Ti – C [125]

Карбид WC – образующаяся по перитектической реакции инконгруэнтно плавящаяся фаза (рисунок 2.2), которой соответствует скачок интервала кристаллизации (K_{Δ}) [125].

К WC можно подходить как к границе изменения структурной наследственности атомов W. Правее этой границы атомы W не участвуют в эвтектической реакции.

Карбид TaC кристаллическая структура соответствует не точке дистектики (3825 °C, 48 ат. % C), а концу эвтектической (3375 °C, 50 ат. % C) горизонтали, где интервал кристаллизации максимален, т.е. имеет место K_{Δ} [125] (рисунок 2.3). Кроме того, левее 50 ат. % C атомы Ta и C не участвуют в эвтектической реакции, т.е. имеют иную генеалогию.

Отметим, что карбид W_2C тоже отвечает не точке дистектики, а концу эвтектической горизонтали [125] (рисунок 2.2).

Карбид TiC (изоструктурен NaCl) отвечает точке дистектики (3250 °C, 50 ат. % C) [125] (рисунок 2.4), где интервал кристаллизации нулевой, что означает K_{Δ} . При $C < 50$ % отсутствует эвтектическая реакция (~ 2850 °C), что означает изменение структурной наследственности атомов.

Таким образом, все три используемых промышленно карбида отвечают K_{Δ} , но эти качественные изменения интервала кристаллизации имеют три разных упомянутых причины.

Обратимся к системе Fe – Cr, которая является, на наш взгляд, является наиболее ярким примером и K_{Δ} и изменения структурной наследственности атомов.

Специфическая (эвтектикоподобная) форма ликвидуса и солидуса (при ~ 12 % Cr интервал кристаллизации становится нулевым, далее (влево и вправо) начинает расширяться, т.е. происходит его качественное изменение (K_{Δ}) (рисунок 2.5).

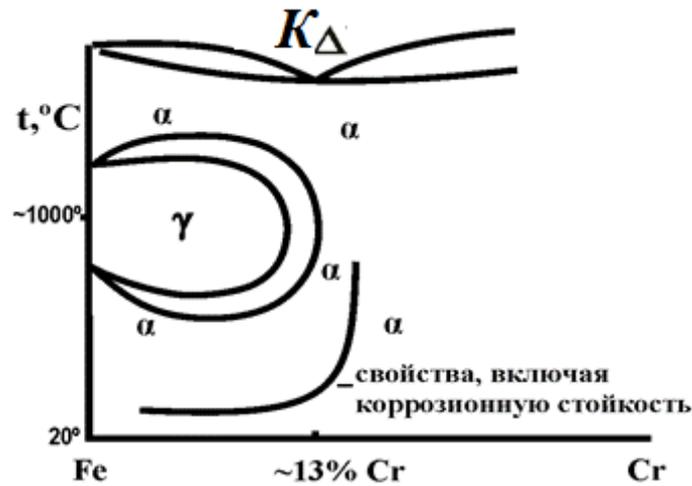


Рисунок 2.5 – Схематизированная часть диаграммы Fe – Cr и зависимость свойств от состава

Скачок коррозионной стойкости, изгибы кривых электросопротивления и теплопроводности [32] сплавов с $\text{Cr} > 12\%$ (рисунок 2.5) соответствует замыканию γ -области (в них нет перекристаллизации $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$). То есть, имеет место разная структурная наследственность атомов железа, лежащих левее и правее $\sim 12\% \text{ Cr}$.

Особо отметим, что природа металлургической наследственности не решена: «до сих пор нет единого взгляда на наследственность сплавов, хотя этот вопрос имеет полувековую давность» [78]; «Однако, механизм передачи наследственных признаков расплаву их сохранение, зарождение в нем новых признаков и передача их твердому металлу – все это сложные, во многом неизученные вопросы» [78].

Аналогичная картина наблюдается в системе Fe – Si [12]. Замыканию γ -области при $\sim 2,5\% \text{ Si}$ (рисунок 2.6) соответствует скачкообразное снижение пластичности (относительное сужение (ψ) при $\sim 2,5\% \text{ Si}$ скачком падает примерно в 4 раза, δ – примерно в 2,5 раза) (рисунок 2.7).

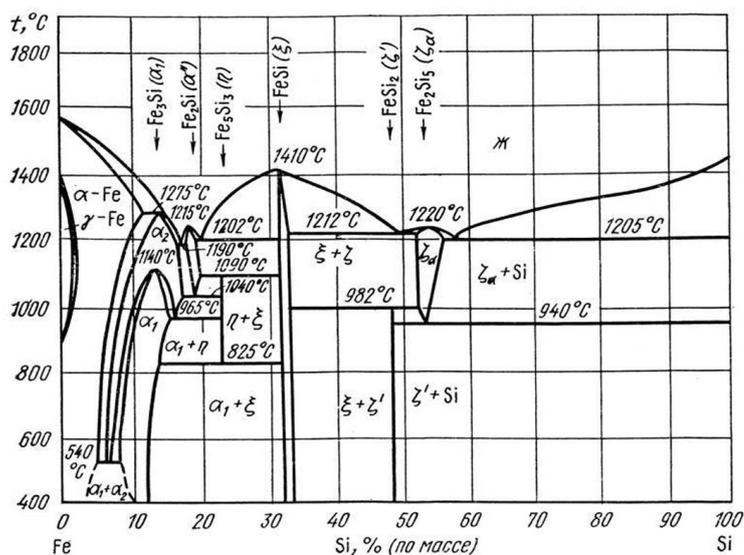


Рисунок 2.6 – Диаграмма Fe – Si [12]

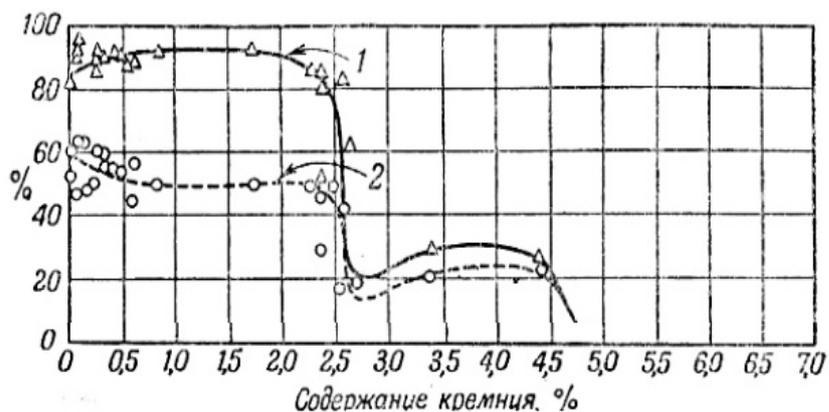


Рисунок 2.7 – Механические свойства железо-кремнистых сплавов после отжига
1 (ψ), 2 (δ) (σ_T) [12]

Молибден интенсивно повышает жаропрочность железа (феррита) при 649 °С, но при $Mo > \sim 2,5$ % интенсивность (степень) влияния резко (в ~ 2 раза) уменьшается (рисунок 2.8, кривые 1, 2). Выражается это изгибом кривых состав – свойство при $\sim 2,5$ % Мо [51]. Примерно этому содержанию молибдена отвечает граница замкнутой γ -области [51], правее которой атомы железа не могут иметь ГЦК-решетку при любой температуре (рисунок 2.8).

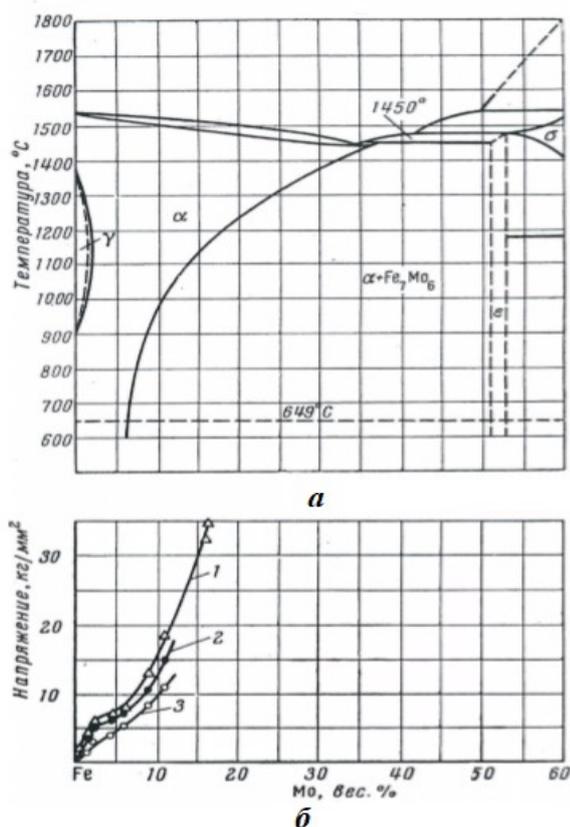


Рисунок 2.8 – Диаграмма состояния (а) и состав – жаропрочность (б) сплавов системы Fe – Мо при 649 °С (1, 2) [51]

Изменение структурной наследственности (генеалогии) атомов также имеет место на концах эвтектических (перитектических) горизонталей. Сплавы, лежащие левее, правее концов этих горизонталей не участвуют в эвтектических (перитектических) реакциях, т.е. имеют разную структурную наследственность.

Таким образом, эти два критерия (K_{Δ} и изменение структурной наследственности атомов) легли в основу предлагаемой системы, позволяющей дать объяснение многочисленным особенностям изменения физических, механических и технологических свойств сталей и сплавов по виду диаграмм фазового равновесия.

2.2 Проверка разработанной системы оценки взаимосвязи характерных особенностей физических, химических и механических свойств сплавов с диаграммами состояния на основании установленного критерия (K_{Δ}) и ее связь с установленными и предполагаемыми промежуточными фазами

Система In – Bi

В системе In – Bi (рисунок 2.9) конгруэнтно плавящейся промежуточной фазе InBi (~ 63 мас. % Bi) отвечает максимум НВ, а инконгруэнтно плавящейся фазе In_2Bi (~ 47 мас. % Bi) острые пики НВ, σ_B и $\sigma_{СЖ}$ (напряжение сжатия на 10 %) (рисунок 2.10) [22].

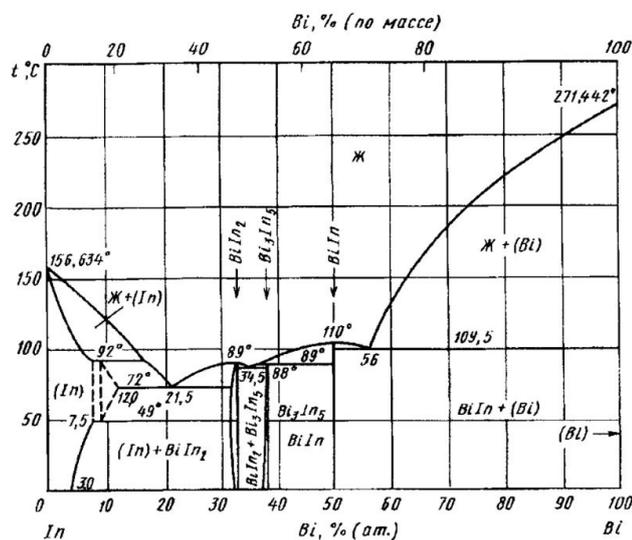


Рисунок 2.9 – Система In – Bi [22]

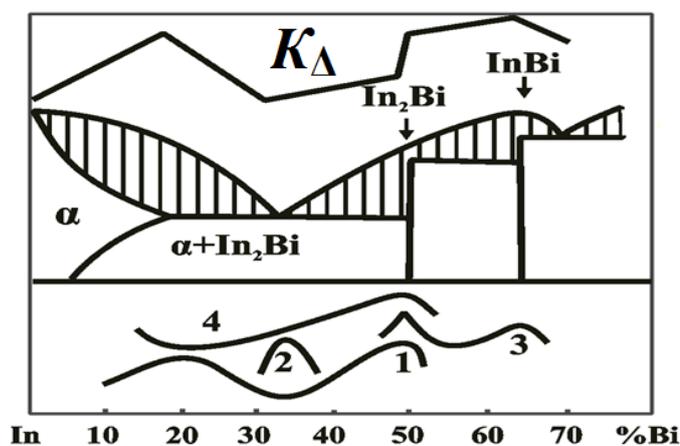


Рисунок 2.10 – Схематизированная зависимость от % Bi K_{Δ} , σ_B (1), δ (2), НВ (3), $\sigma_{СЖ}$ (4)

Эвтектической точке (~ 34 мас. % Вi, где имеет место K_{Δ}) отвечает феноменальный пик δ (~ 140 %) и небольшой минимум σ_B . Концу эвтектической горизонтали (~ 20 мас. % Вi, т.е. K_{Δ}) отвечает минимум $\sigma_{СЖ}$ и максимум σ_B [22]. Таким образом, четырем содержаниям Вi отвечает сингулярные точки на кривых свойств и безусловные K_{Δ} . Для двухфазных сплавов-смесей с ~ 20 и ~ 34 мас. % Вi экстремумы свойств противоречат закону Курнакова (правилу аддитивности), а для фаз In_2Vi и $InVi$ – установленным правилом. Тем и другим можно присвоить формулу $A_nB_m-K_{\Delta}$. Она пригодна для обозначения аномалий свойств и установленных промежуточных фаз (In_2Vi-K_{Δ} , $InVi-K_{\Delta}$), и предполагаемых In_7Vi-K_{Δ} (~ 20 мас. % Вi), $In_7Vi_3-K_{\Delta}$ (~ 34 мас. % Вi). Такой подход соответствует установке Н.С. Курнакова о верховенстве сингулярных точек на кривых свойств для детектирования промежуточных фаз.

Система Al – Cu

Эвтектической точке (~ 67 мас. %, 82 ат. % Al, 548 °С), где имеет место безусловное качественное изменение интервала кристаллизации (K_{Δ}) (рисунок 2.11) [23], отвечает минимум на кривой износа литых сплавов (рисунок 2.12) [23], что означает аномалию: увеличение доли сверхтвердой по отношению к Al фазы Al_2Cu (в 6 раз тверже, чем даже эвтектический состав) снижает износостойкость [33]. Это позволяет предполагать наличие промежуточной фазы – $Al_{41}Cu_9$, которая является удобным обозначением аномалий свойств. Например, Б.Г. Лившиц считает, что «перлитную двухфазную колонию можно принять как бы за одну фазу» [63]. Формула $Al_{41}Cu_9$ «не соответствует правилу простых соотношений»: например, «экспериментально установлены соединения типа $A_{97}B$, $A_{48}B$ и т.д., которые часто являются эвтектическими концентрациями в бинарных системах» [2].

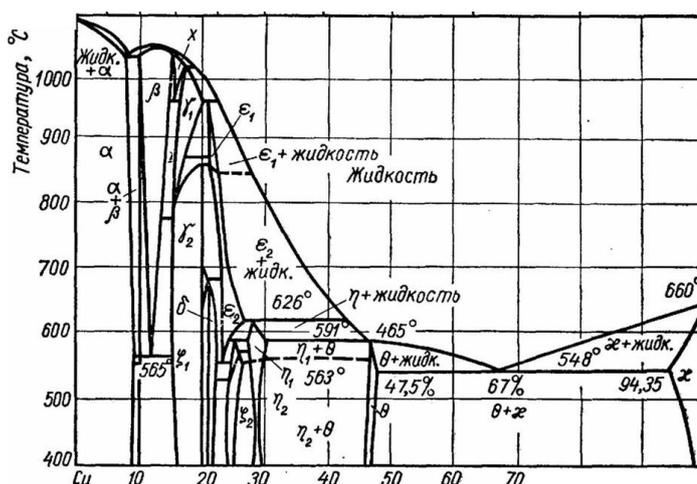


Рисунок 2.11 – Система Al – Cu [23]

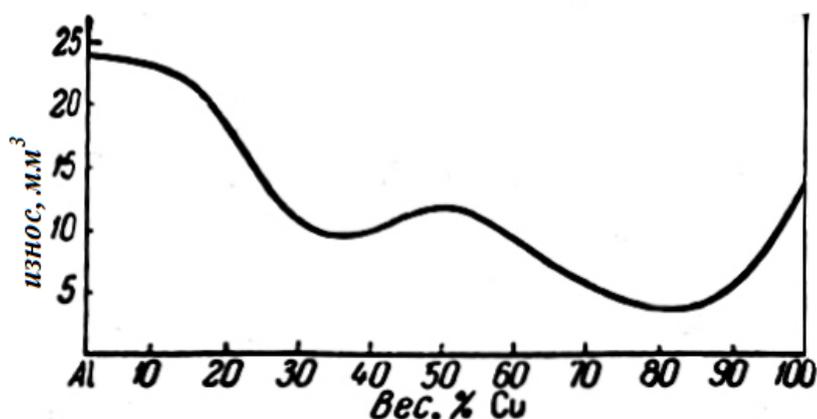


Рисунок 2.12 – Изменение в зависимости от состава объемного износа литых в кокиль сплавов Al – Cu при шлифовании черным карборундом [23]

Абсолютный максимум износостойкости у конгруэнтно образующейся (1050 °С) и эвтектоидно распадающейся фазы (~ 14 мас. %, ~ 25 ат. % Al, 565 °С) (рисунки 2.12) [21], позволяет предполагать наличие фазы ~ AlCu₃. Одинаково экстремальная (симбатная) реакция уравнивает фазы AlCu₃ и Al₄₁Cu₉ по служебно важному свойству – износостойкости.

Максимум вязкости расплавов при всех температурах отвечает предельной растворимости Cu в Al в твердом состоянии (~ 94,5 мас. %, 97,5 ат. % Al, 548 °С) (рисунки 2.13) [21]. Это позволяет декларировать фазу ~ Al₄₉Cu, поскольку «изотермы вязкости часто имеют максимум при концентрациях, соответствующих составу интерметаллических соединений» [3]. Другим доводом является почти

неизменность плотности (рисунок 2.14) [21] при температуре ликвидуса, сплавов с 4,99 и 5,93 мас. % Cu (2,482 и 2,484 г/см³ соответственно), хотя плотность 6 сплавов, содержащих 0,73 – 10,35 мас. % Cu, повышается в среднем на ~ 0,2 г/см³ в расчете на 1 %. Еще одним доводом является максимум реакции на HCL сплава с ~ 5 % Cu, а у безусловной фазы CuAl₂ (~ 45 % Al) она минимальна (рисунок 2.15) [21].

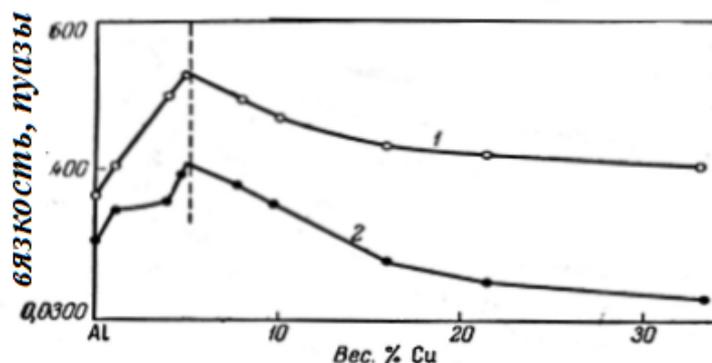


Рисунок 2.13 – Изменение вязкости алюминиево-медных сплавов в зависимости от состава: 1 – при температуре на 50° выше ликвидуса, 2 – при 770 °C [21]

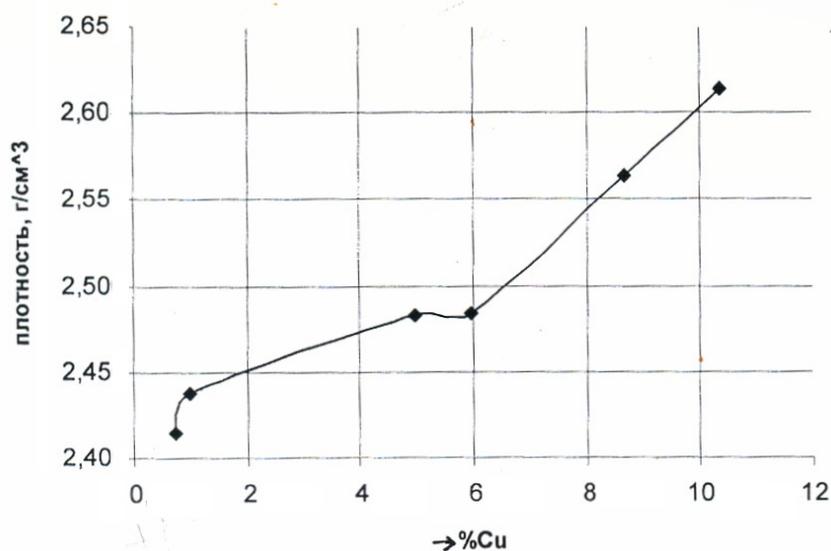


Рисунок 2.14 – Зависимость плотности (г/см³) при температуре ликвидуса от содержания Cu [21]

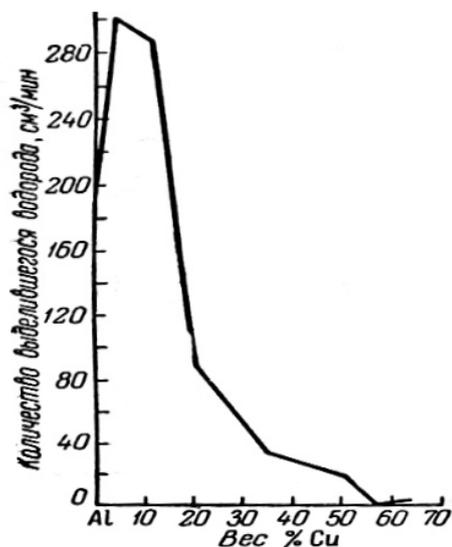


Рисунок 2.15 – Влияние состава на коррозионную стойкость алюминиевых сплавов в 2N растворе HCl [21]

Другим примером может служить очень высокая восприимчивость сплавов с 5,96 мас. % Cu к термической обработке (рисунок 2.16) [21]: закалка от 500 °C по сравнению с его отожженным состоянием повышает твердость по Шору на 50 %, а естественное старение после закалки еще на ~ 50 %. Другие изученные сплавы с 2,13, 2,62 и 6,33 мас. % Cu вообще не чувствительны к обоим видам термообработки. Этот эффект не был выявлен по твердости по Бринеллю (НВ), т.к. при медленном индентировании происходит динамическое деформационное старение, отсутствующее при мгновенном контакте бойка склерометра Шора с образцом.

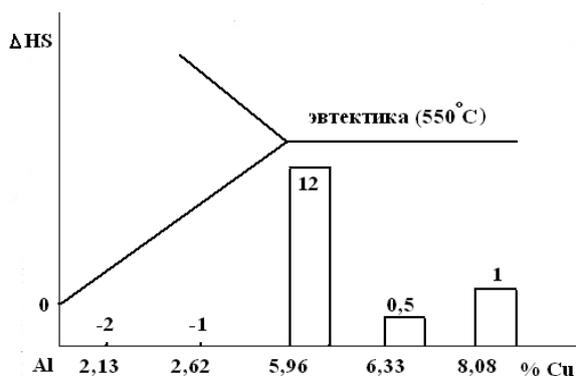


Рисунок 2.16 – Прирост твердости по Шору (ΔHS) сплавов Al – Cu после закалки от 500 °C и старения при 20 °C в течение 120 ч от % Cu; часть диаграммы Al – Cu

Модуль упругости (рисунок 2.17) [21] остро реагирует на известные фазы $AlCu_2$, $AlCu$ и Al_2Cu . На последнюю фазу реакция менее остра, чем на сплав с ~ 19 ат. % Al, который отвечает концу эвтектической (~ 1040 °C) и эвтектоидной (~ 565 °C) горизонтали (рисунок 1.10) [21], где K_{Δ} очевидно, что предполагает наличие промежуточной фазы $\sim Cu_4Al$.

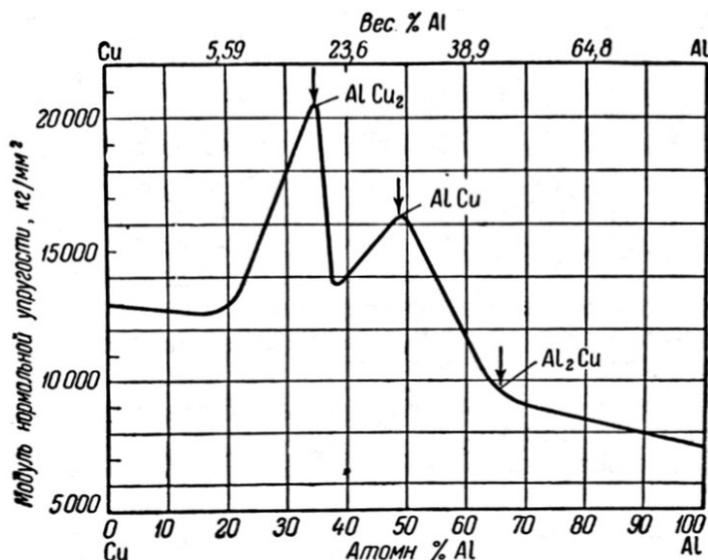


Рисунок 2.17 – Изменение модуля нормальной упругости литых в кокиль Al – Cu сплавов в отожженном состоянии в зависимости от состава [21]

Системы Bi – Te и Au – Sb

В системе Bi – Te (рисунок 2.18) максимум электросопротивления соответствует не фазе Bi_2Te_3 (~ 47 мас. % Te), а правой границе (в сторону Te) гомогенности (~ 49 мас. % Te) этой фазы (слева области гомогенности нет), т.е. концу эвтектической горизонтали, где K_{Δ} очевидно [21]. Эвтектической точке, т.е. K_{Δ} , отвечает значительный скачок сопротивления и смена знака термоЭДС [21]. Подчеркнем, что смена знака и скачок сопротивления характерны для горячепрессованных и затем отожженных сплавов, что исключает значение структурного фактора.

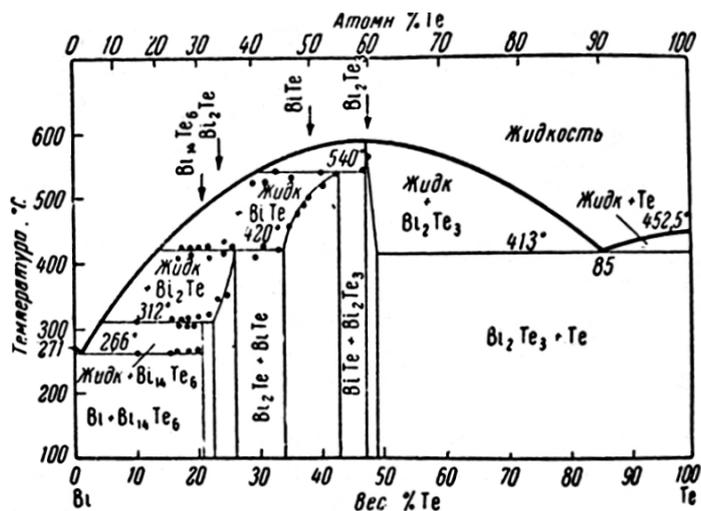


Рисунок 2.18 – Система Bi – Te [21]

Независимость величины какого-либо свойства от состояния сплава является признаком промежуточной фазы, что обоснуем примером с системой Au – Sb (рисунок 2.19) [23]. У безусловного индивида – инконгруэнтно плавящейся фазы AuSb_2 – наблюдаются изгибы кривых ρ отожженных и литых сплавов. Эти две кривые касаются друг друга в единственной точке, отвечающей фазе AuSb_2 (рисунок 2.20) [23]. Изложенное позволяет предположить наличие фазы $\sim \text{Te}_3\text{Bi}$ ($\sim 85\% \text{ Te}$).

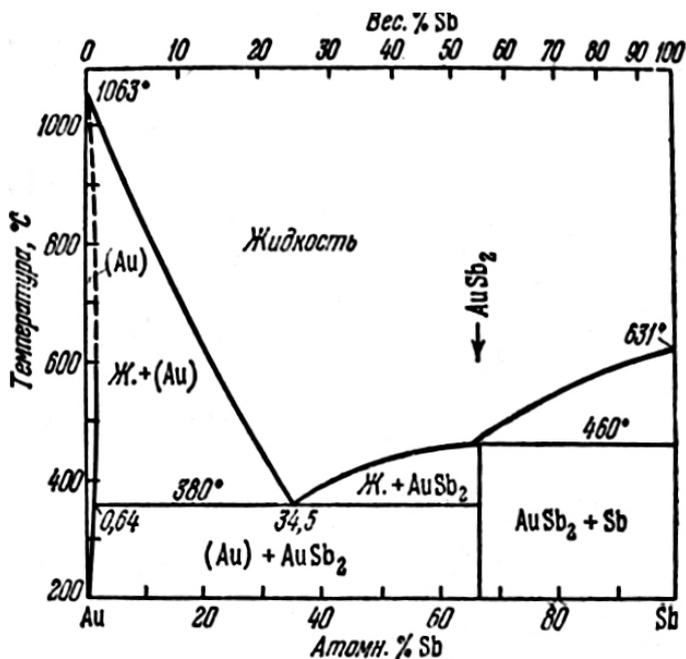


Рисунок 2.19 – Система Au – Sb [21]

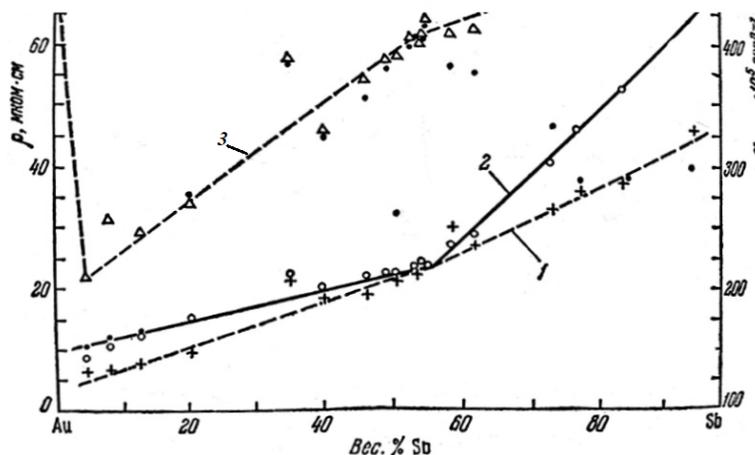


Рисунок 2.20 – Изменение с составом удельного электросопротивления отожженных (кривая 1), литых (кривая 2) и температурного коэффициента электросопротивления отожженных (кривая 3) сплавов золота с сурьмой. Результаты измерения температурного коэффициента электросопротивления литых сплавов показаны сплошными точками [23]

Система Au – Mn

Обсуждаемые фазы – по формуле – являются спорными: соединению AuMn_2 «приписана формула AuMn_3 » [121]. Довод в пользу второй формулы – при ~ 25 ат. % Au находится конец эвтектической горизонтали (1095 °C) (рисунок 2.21) [23], которому отвечает K_{Δ} . Другим доводом могут быть экстремумы электросопротивления и его температурного коэффициента (рисунок 2.22) [23], изгибы кривых магнитной восприимчивости (рисунок 2.23) [23] при ~ 25 ат. % Au. В отличие от AuMn_3 , для AuMn_2 установлен тип решетки, но не аномалии свойств [23]. Полагаем, аномалии важнее типа решетки.

Особо подчеркнем, что при 25 ат. % Au структура двухфазная и никаких оснований для экстремумов и изгибов кривых нет, кроме K_{Δ} .

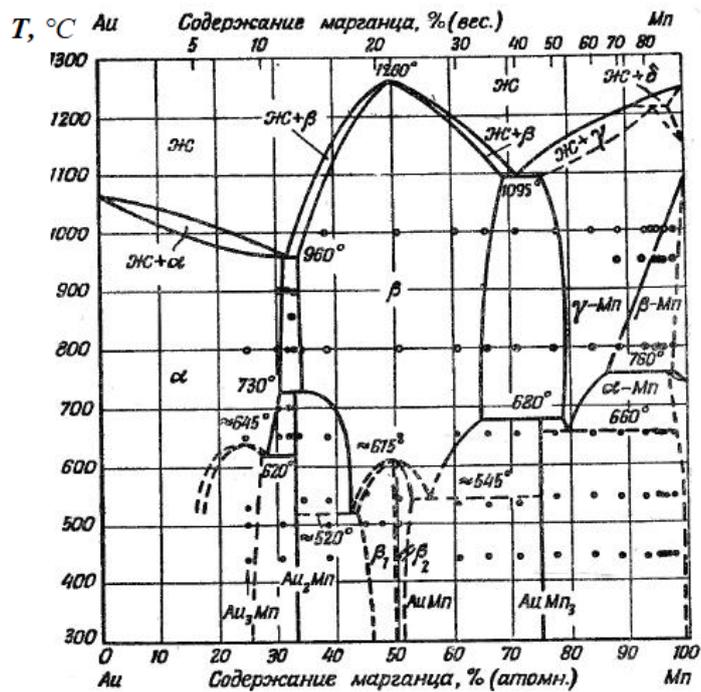


Рисунок 2.21 – Система Au – Mn [23]

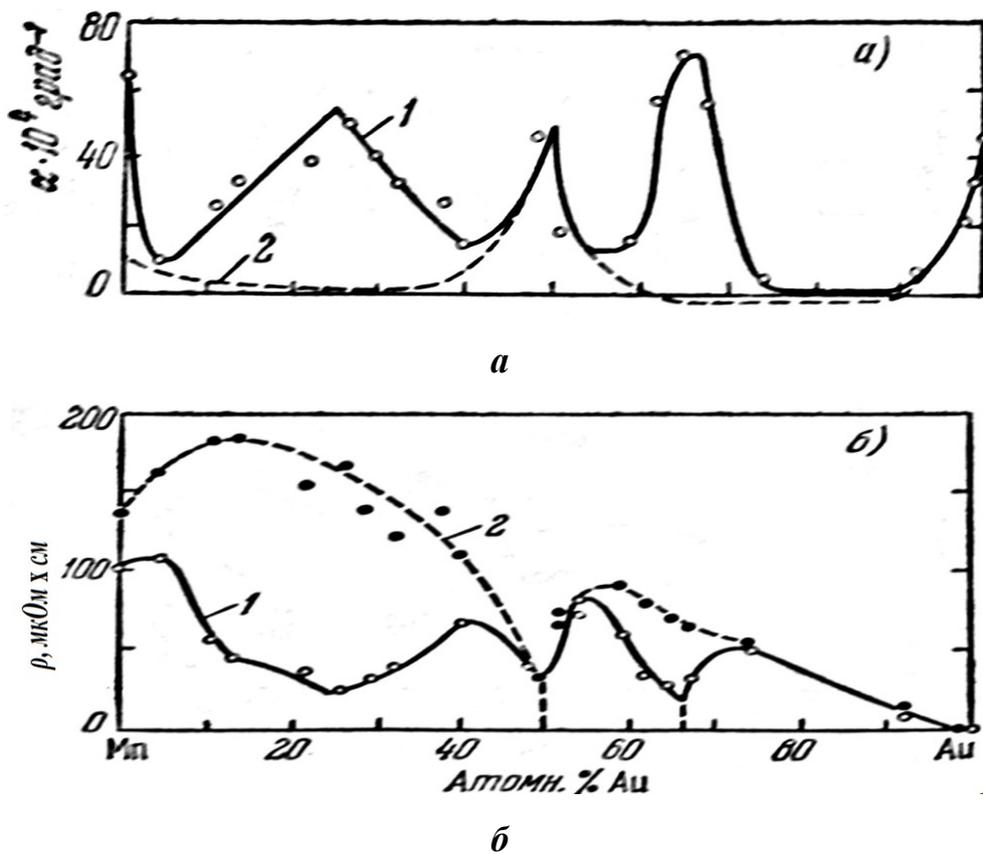


Рисунок 2.22 – Изменение с составом температурного коэффициента электросопротивления (а) и удельного электросопротивления (б) сплавов золота с марганцем в отожженном (кривая 1) и закаленном (кривая 2) состоянии [23]

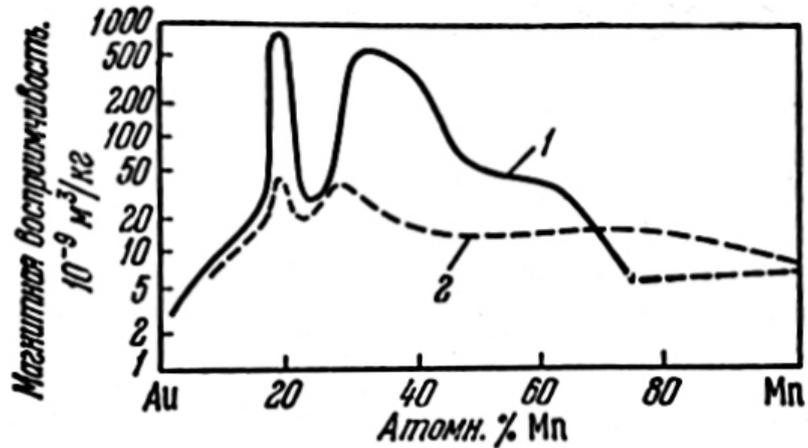


Рисунок 2.23 – Изменение магнитной восприимчивости сплавов золота с марганцем в зависимости от состава и термической обработки: кривая 1 – отожженные сплавы; кривая 2 – сплавы, закаленные от 900 °С [23]

Система Fe – Zn

Конец эвтектической горизонтали, т.е. K_{Δ} находится при ~ 20 мас., ~ 17 ат.% Zn (рисунок 2.24) [121].

Примерно этому концу отвечает скачок относительного потенциала растворения (рисунок 2.25) [121]. Скачок привел к выводу о наличии фазы $\sim \text{Fe}_5\text{Zn}$ [121].

В совместном с К. Андерко справочнике [123] М. Хансен эту фазу уже не упоминает. Непризнание М. Хансеном фазы $\sim \text{Fe}_5\text{Zn}$, на наш взгляд, основано на том, что «Тамман, исследовавший микроскопическим методом ... показал со всей достоверностью, что между Fe_3Zn и насыщенным Zn богатым Fe твердым раствором не имеется другой фазы» [123], но скачок потенциала растворения есть, что важнее, нежели структурные аспекты.

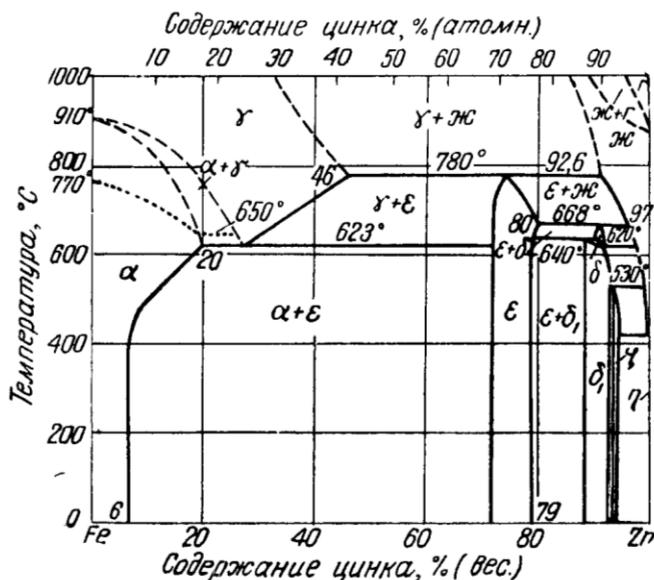
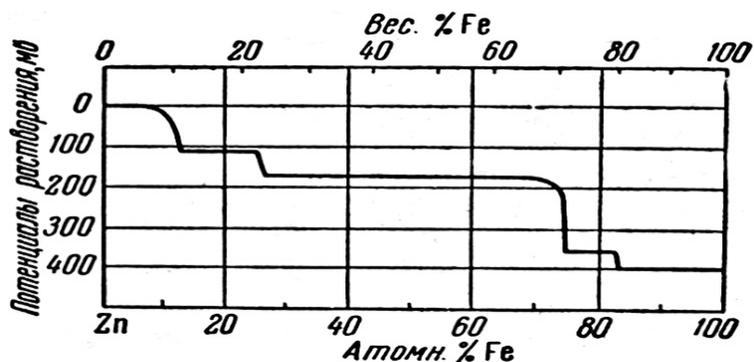


Рисунок 2.24 – Fe – Zn [121]

Рисунок 2.25 – Относительные потенциалы растворения железо-цинковых сплавов в цепи Zn/0,05 N ZnSO₄/Fe_x-Zn_{1-x} [121]

Система Y – Ti

В интервале 0 – ~ 10 мас. % Ti (~ 20 ат. % Ti) [23] твердость возрастает скачком в ~ 2,5 раза (рисунок 2.26) [23]. Это явная особенность изменения свойства (аномалия) – все сплавы являются смесью α -Ti и α -Y – отвечает эвтектической точке при ~ 20 ат. % Ti (рисунок 2.27), т.е. K_{Δ} .

В интервале ~ 10 – 80 мас. % Ti, согласно кривой (рисунок 2.26) [23], твердость почти не растет, хотя Ti в ~ 3 раза тверже Y. Подобное наблюдается в системе Al – Si.

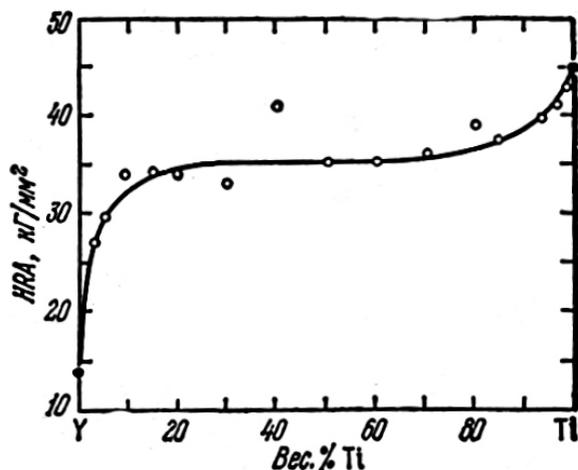


Рисунок 2.26 – Изменение с составом твердости сплавов иттрия с титаном, приготовленных с использованием йодидного титана [23]

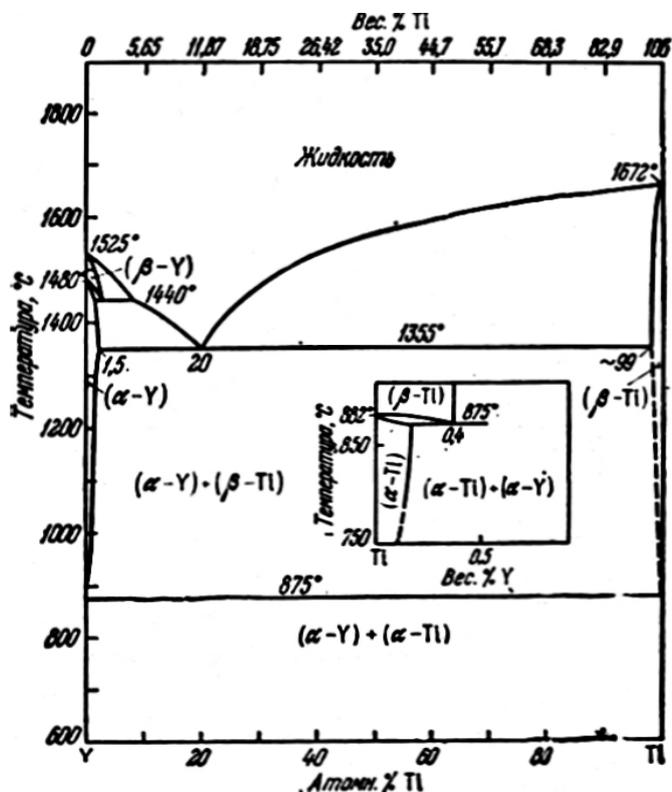


Рисунок 2.27 – Система Y – Ti [23]

Следовательно, эвтектическая точка, т.е. K_{Δ} «навязывает» неизменность твердости эвтектической смеси двух почти чистых металлов. (Подобное – площадки на кривых в широком интервале концентраций наблюдаются и для линейной усадки (Глава 3)).

Система Cd – Tl

Согласно исследованию Курнакова (рисунок 2.28) [23], у ликвидуса над эвтектической горизонталью два изгиба – при ~ 10 ат. % Tl и ~ 50 ат. % Tl. (Второй изгиб подобен наблюдаемому при ~ 8 % Si в системе Al – Si [21], а первый – используемому Аносовым и Погодиным для объяснения природы изгиба ликвидуса (рисунок 2.29) [69]). Первому изгибу отвечает изменение знака абсолютной термоЭДС [54]. Второму изгибу отвечает площадка на кривой ТЭДС: ее значения строго одинаковы у сплавов с 60 и 50 ат. % Tl (при 630 и 830 К). Такого нет у других сплавов [23]. Площадки на кривых свойств показаны Курнаковым вблизи $\sim \text{Fe}_3\text{Al}$, $\sim \text{Pb}_3\text{Na}$ и Cu_3Zn [58], что позволяет – по аналогии – предполагать наличие фазы CdTl.

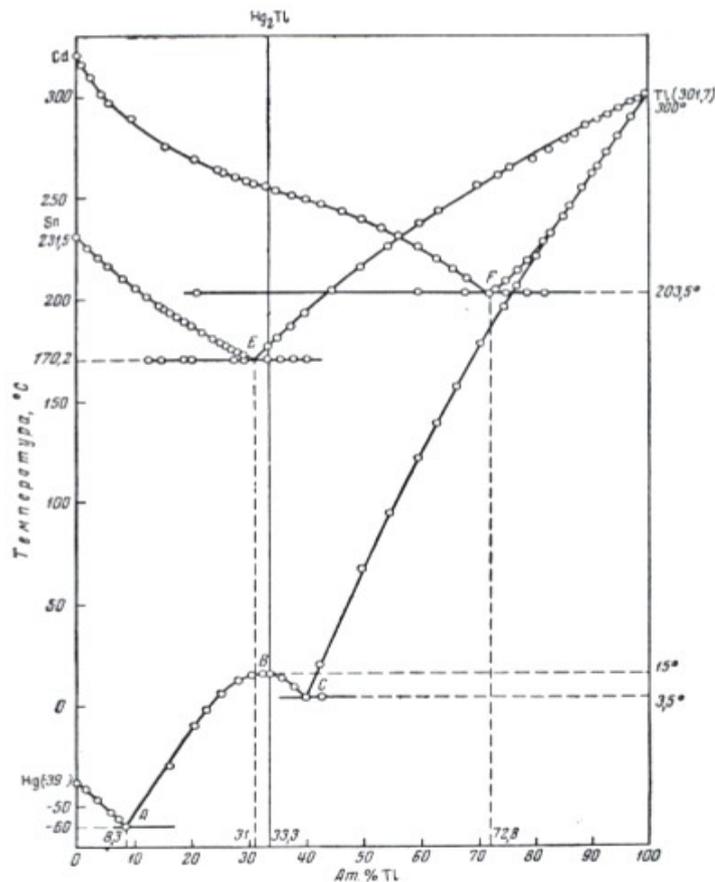


Рисунок 2.28 – Сплавы талия с кадмием, оловом и ртутью [58]

Скачкообразное (на $\sim 16 \times 10^6$ см³/Г) изменение магнитной восприимчивости в интервале 56,94 – 68,22 ат. % Tl может быть связано с близостью эвтектической точки (~ 71 ат. % Tl) (рисунок 2.28) [23], т.е. фазе $\sim \text{Cd}_3\text{Tl}_7$. Подобного скачка нет у других сплавов с 21,65 – 100 ат. % Tl: на ~ 10 ат. % Tl восприимчивость меняется на $\sim 3 \times 10^6$ см³/Г [23].

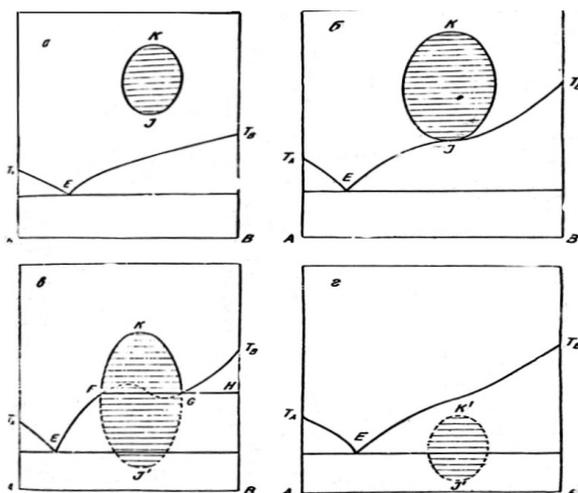


Рисунок 2.29 – Вывод простейшего типа диаграммы состояния системы с ограниченной растворимостью компонент в жидком состоянии [54]

Система Bi – Pb

В работе 1937 г. Н.С. Курнакова и В.А. Агеевой есть таблица [58], которая позволяет детально проанализировать ход ликвидуса: его температура составляет 269, 262, 258, 256 и 249 °С у сплавов с 0, 1,97, 3,84, 5,6, и 7,4 мас. % Pb; эвтектическая температура у всех сплавов этой системы строго равна 124 °С (рисунок 2.30) [22]. Таким образом, интервал кристаллизации меняется явно немонотонно: увеличение процента Pb с 3,84 до 5,6 снижает температуру ликвидуса всего на 2 °С, чего нет ни у одного другого, кроме околоэвтектических сплава.

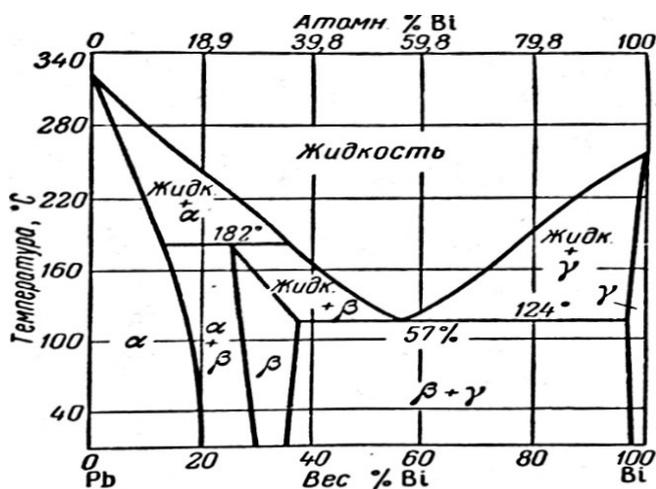


Рисунок 2.30 – Система Bi – Pb [22]

Эти 2 °С означают K_{Δ} при $\sim 4,5\%$ Рв. Реакция на это содержание Рв поразительна: острые экстремумы плотности, электросопротивления и его температурного коэффициента (рисунок 2.31) [22].

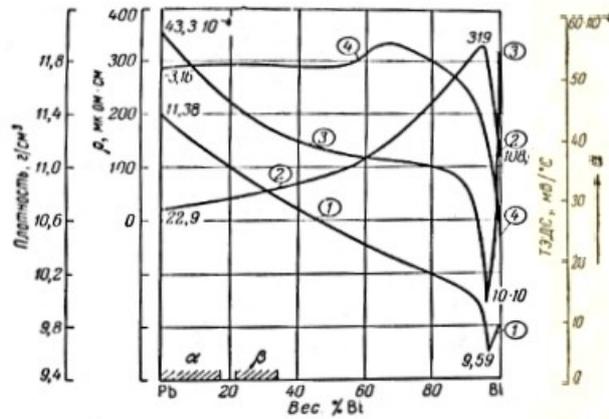


Рисунок 2.31 – Изменение физических свойств сплавов системы Вi – Рв в зависимости от состава: 1 – плотность; 2 – удельное электросопротивление; 3 – температурный коэффициент электросопротивления; 4 – термоэлектродвижущая сила по отношению к меди (термоЭДС) [22]

Изгиб термоЭДС по отношению к меди при $\sim 55\%$ Вi (рисунок 2.31) [22], скачкообразное снижение коррозионной стойкости заэвтектических ($> 57\%$ Вi) сплавов (рисунок 2.32) [22] позволяет приписать эвтектическому сплаву формулу $\sim \text{Вi}_4\text{Рв}_3$.

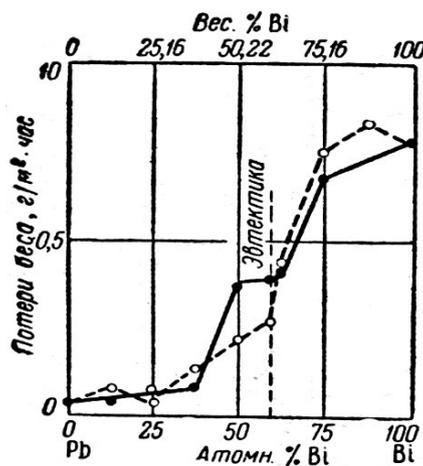


Рисунок 2.32 – Скорость коррозии сплавов висмута со свинцом в 0,1N растворе серной кислоты при 20 °С, длительность испытаний 48 ч; пунктирная – мелкодисперсная структура, сплошная линия – крупнодисперсная структура [22]

Абсолютный максимум термоЭДС при $\sim 68\%$ Вi (рисунок 2.31) отвечает изгибу ликвидуса (рисунок 2.30), т.е. K_{Δ} .

Скачкообразный рост электропроводности при проценте Pb > 75 (рисунок 2.33) отвечает средней перитектической точке, где K_{Δ} очевидно, но не границам гомогенности β -фазы.

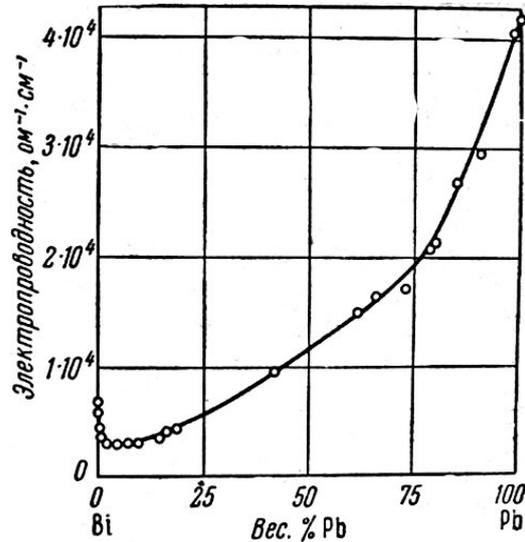


Рисунок 2.33 – Изменение электропроводности сплавов висмута со свинцом при 50 °C в зависимости от состава [22]

Системы Al – Zn и U – C

У сплава эвтектоидного состава (~ 80 мас. %, ~ 60 ат. % Zn) (рисунок 2.34) [21] есть минимум твердости (рисунок 2.35) [21]. Для этого сплава K_{Δ} имеет место не только в эвтектоидной точке, но и в жидко-твердом состоянии: при монотонном изменении ликвидусе, солидус «необычной» формы – выпуклый в сторону расплава, что само по себе является одним из признаков конгруэнтно плавящейся фазы. (Такой же выпуклый солидус над эвтектоидно распадающейся фазой U_2C_3 (рисунок 2.36) [123; смотри экспериментальные точки, а не произвольно проведенный мимо них ликвидус]). Над эвтектоидной точкой находится самое узкое место между ликвидусом и солидусом (рисунок 2.34) [23], т.е. K_{Δ} , что является признаком наличия фазы Al_2Zn_3 .

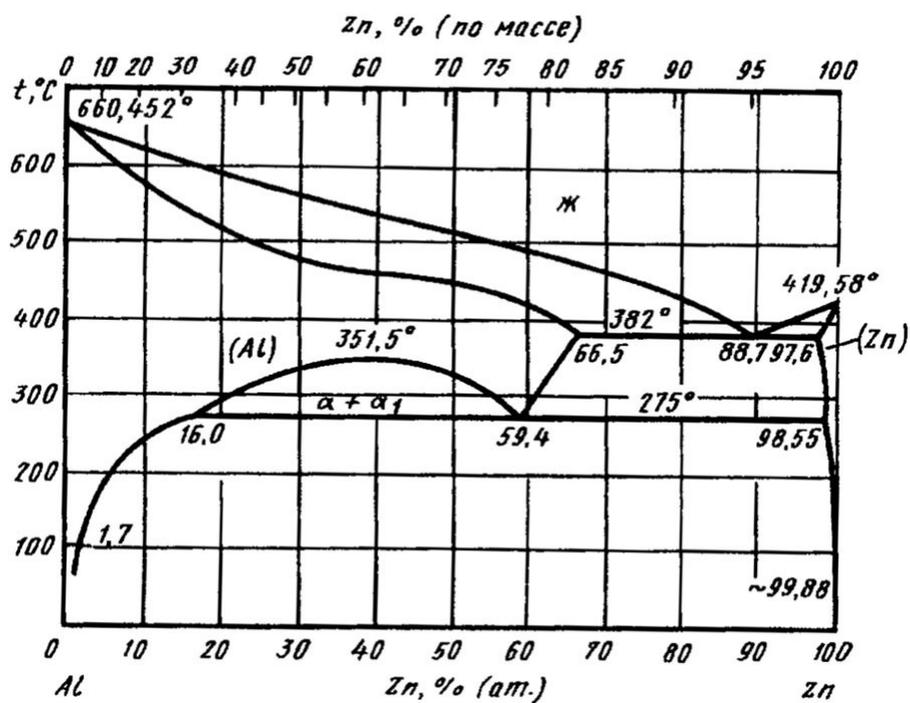
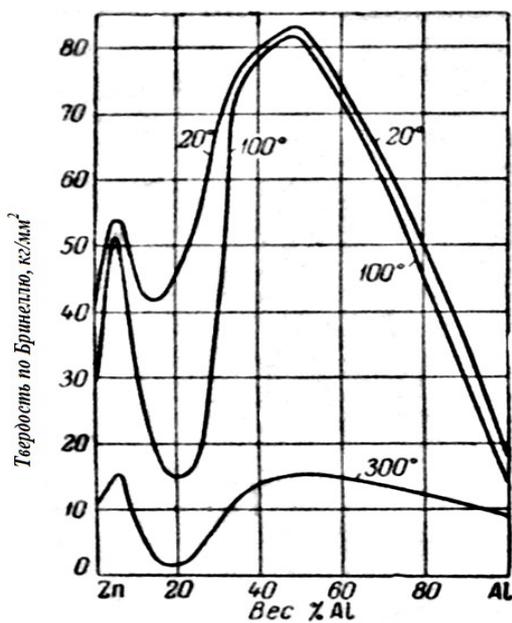


Рисунок 2.34 – Система Al – Zn [21]

Рисунок 2.35 – Влияние состава и температуры испытаний на изменение твердости закаленных от 375°C (выдержка 2 часа) Al – Zn сплавов [23]

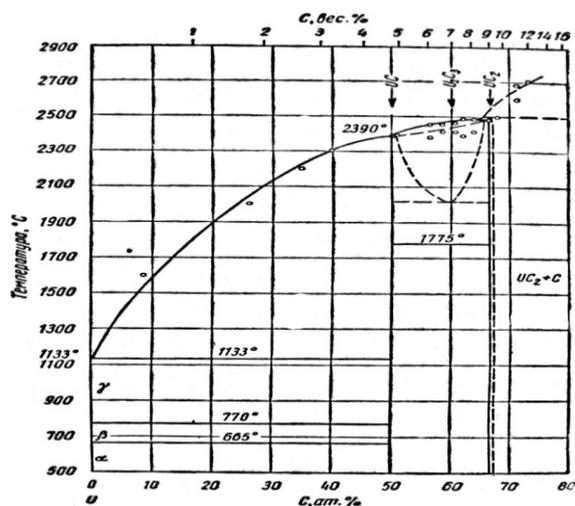


Рисунок 2.36 – Система U – C [123]

Следует отметить, что эвтектоидная точка (~ 80 мас. %, ~ 60 ат. % Zn, 275 °C), т.е. фаза Al_2Zn_3 проявляет себя изгибом кривых упругости паров при 700 и 750 °C (рисунок 2.37), локальным максимумом на кривой модуля упругости (рисунок 2.38), абсолютным минимумом поверхностного натяжения при температурах плавления $480 - 800$ °C (рисунок 2.39). Только у эвтектоидного состава поверхностное натяжение строго одинаково (730 эрг/см²) при $480, 500, 600, 700$ и 800 °C (рисунок 2.39). Этого нет у других сплавов, включая компоненты (Al и Zn), натяжение которых зависит, естественно, от температуры [21]. (Подобное наблюдается над фазой Fe_3Ni (рисунок 2.40) [63] (точка Курнакова ~ 350 °C): у сплава с ~ 25 % Ni кривые коэффициентов линейного расширения пересекаются в одной точке (рисунок 1.40) [22]. Фаза Fe_3Ni сомнительная [22], но аномалии свойств при ~ 25 % Ni, включая почти нулевую магнитную индукцию в слабых полях у сплава из двух самых известных ферромагнетиков, очевидны. Формулы $\sim Fe_3Ni$ и Al_2Zn_3 могут быть «удобным обозначением» [163] аномалий свойств в системах Fe – Ni и Al – Zn, хотя они являются антиподами по структуре: сплавами – твердыми растворами и сплавами-смесями соответственно).

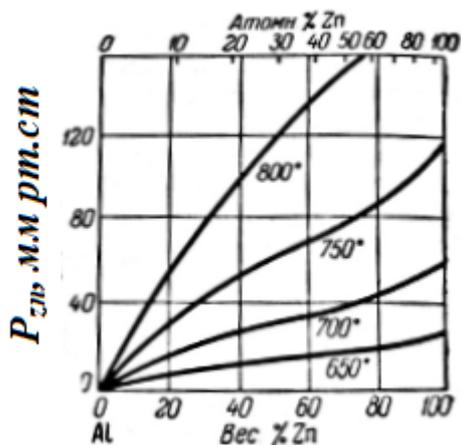


Рисунок 2.37 – Изменение в зависимости от состава упругости паров сплавов Al – Zn при 650, 700, 750 и 800 °С [21]

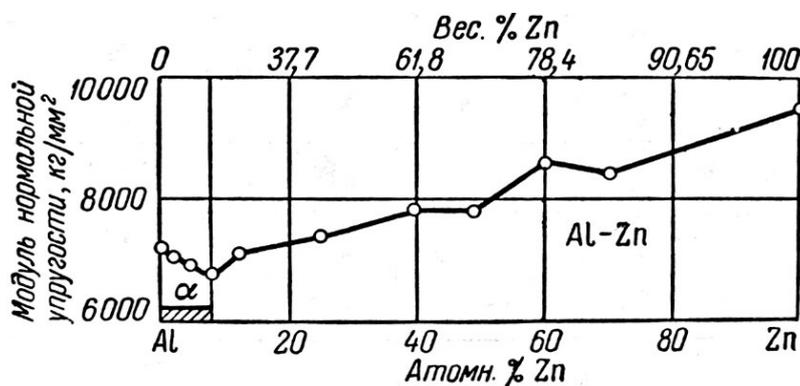


Рисунок 2.38 – Изменение модуля нормальной упругости Al – Zn сплавов от состава [21]

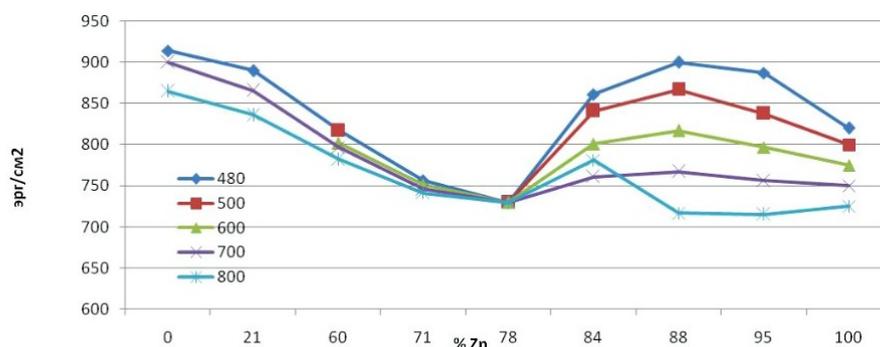


Рисунок 2.39 – Зависимость поверхностного натяжения при различных температурах от процента Zn [21]

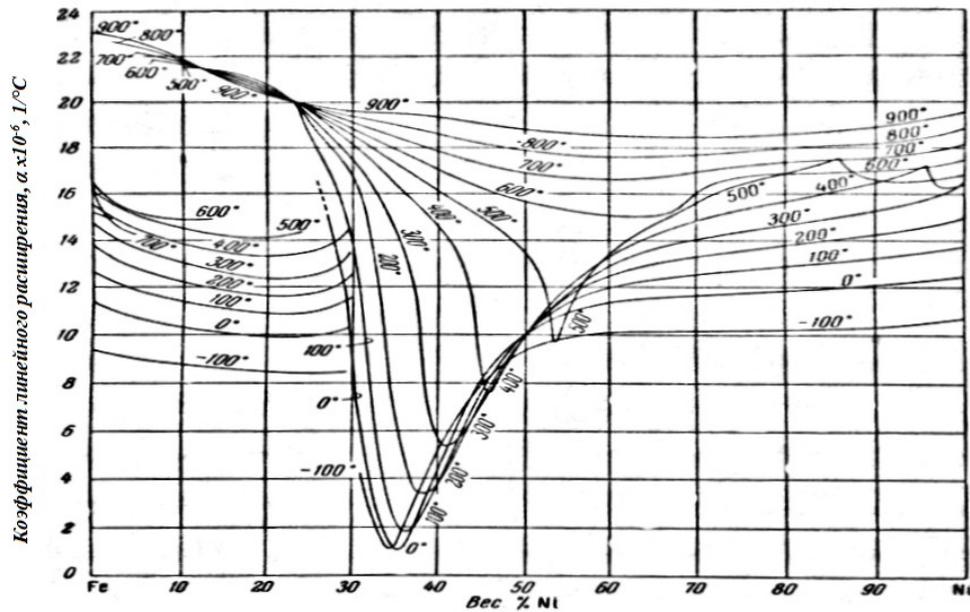


Рисунок 2.40 – Зависимость коэффициента линейного расширения сплавов Fe – Ni от состава [63]

Не подтвержденная рентгенографическими исследованиями фаза Al_2Zn_3 упоминается Хансеном [120]. Может быть, поэтому он пришел к упоминавшемуся выводу о том, что у промежуточной фазы может не быть своей кристаллической структуры.

Вторая особенность системы Al – Zn – абсолютно максимальная твердость (HV85) при ~ 50 мас. %, ~ 30 ат. % Zn. При гораздо меньшей твердости Zn ($\sim \text{HV}27$) и Al ($\sim \text{HV}17$) (рисунок 2.35) [21], максимум твердости можно связать с наличием фазы $\sim \text{Al}_7\text{Zn}_3$.

Коррозионная стойкость имеет минимум при ~ 5 мас. % Al (рисунок 2.41) [21]. Это является признаком промежуточной фазы $\sim \text{AlZn}_7$, находящейся вблизи эвтектической точки (~ 89 ат. % Zn), которой отвечает K_Δ .

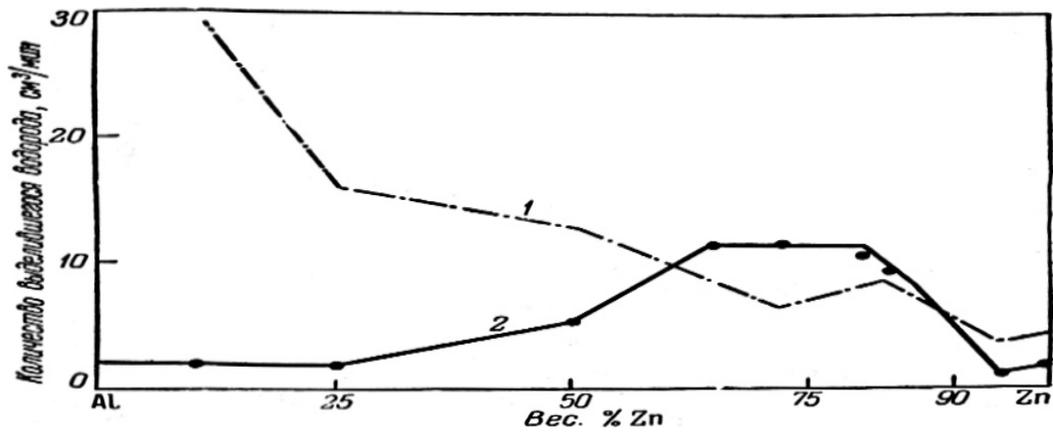


Рисунок 2.41 – Коррозионная стойкость Al – Zn сплавов в 0,8 N растворе HCl (кривая 1) и в 2N растворе NaOH (кривая 2) [21]

Кривая твердости эвтектоидных сплавов Al – Zn (рисунок 2.35) [23] характерна для склонных к упорядочению сплавов-твердых растворов, что соответствует наблюдению Д.А. Петрова: «Результаты, полученные для системы с непрерывным рядом твердых растворов, легко распространить на системы, образующие эвтектические смеси твердых растворов» [89]. Это наблюдение, на наш взгляд, можно распространить и на будущее обсуждение продуктов закалки (твердый раствор) и отжига (смеси фаз) сталей, аномалии свойств которых долями феррита и цементита, как и в системе Al – Zn – долями компонентов, объяснить нельзя. Анализ K_{Δ} , на наш взгляд, более плодотворен.

Система Sb – Te

В этой системе есть конгруэнтно плавящаяся фаза Sb_2Te_3 ; у нее есть область гомогенности только в сторону Sb (рисунок 2.42) [60]. Эта область упирается в конец эвтектической горизонтали, на который реагирует магнитная восприимчивость расплава при 680 °С. Восприимчивость же сплава при 20 °С реагирует на оба K_{Δ} – у дистектической точки и у конца эвтектической горизонтали. Отметим, что Б.Г. Лившиц не комментирует все три изгиба.

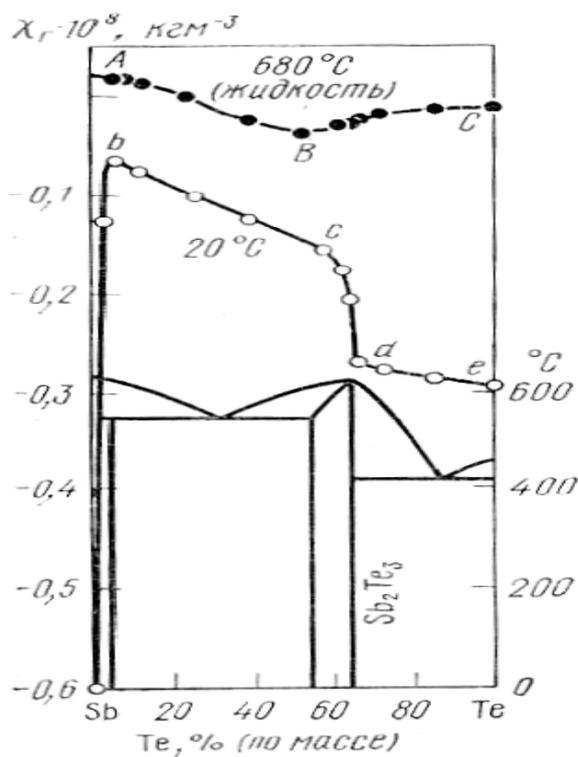


Рисунок 2.42 – Магнитная восприимчивость Sb – Te сплавов [60]

Система Fe – Ti

Сплавы системы Fe – Ti (рисунок 2.43) [121] представляют собой смесь фаз. После закалки от 1000 °C наблюдается максимум твердости (рисунок 2.44) [63] у сплава примерно эвтектического состава, что позволяет декларировать фазу $\sim \text{Ti}_7\text{Fe}_3$.

Сплав эвтектоидного состава (15 мас. %, 13 ат. % Fe) является индивидом, поскольку «при температуре кипения присутствие Fe снижает коррозионную стойкость Ti в царской водке, HNO_3 , HCl (за исключением сплава с 15 % Fe) [22]. Это позволяет предполагать наличие фазы $\sim \text{Ti}_7\text{Fe}$ (эвтектоидного состава), для которой очевидно K_{Δ} при перекристаллизации и кристаллизации из-за провисающего над эвтектоидной точкой солидуса (рисунок 2.43) [123].

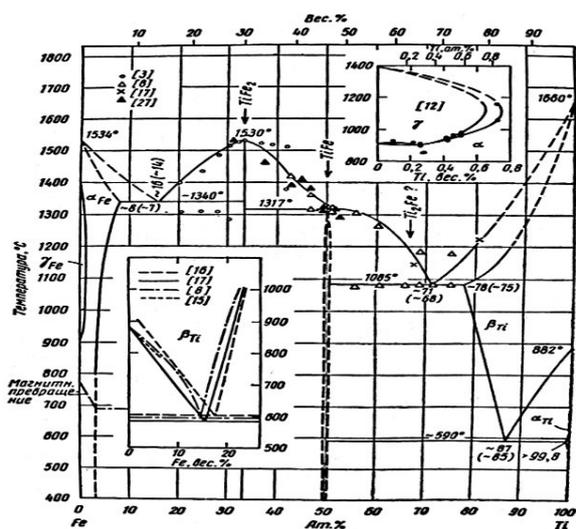


Рисунок 2.43 – Система Fe – Ti [123]

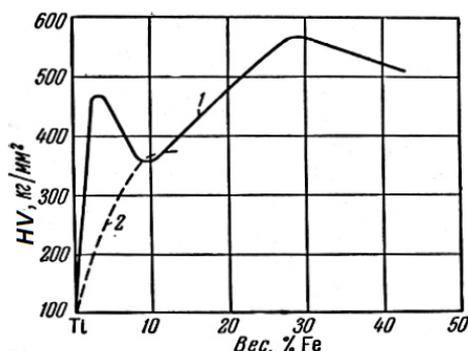
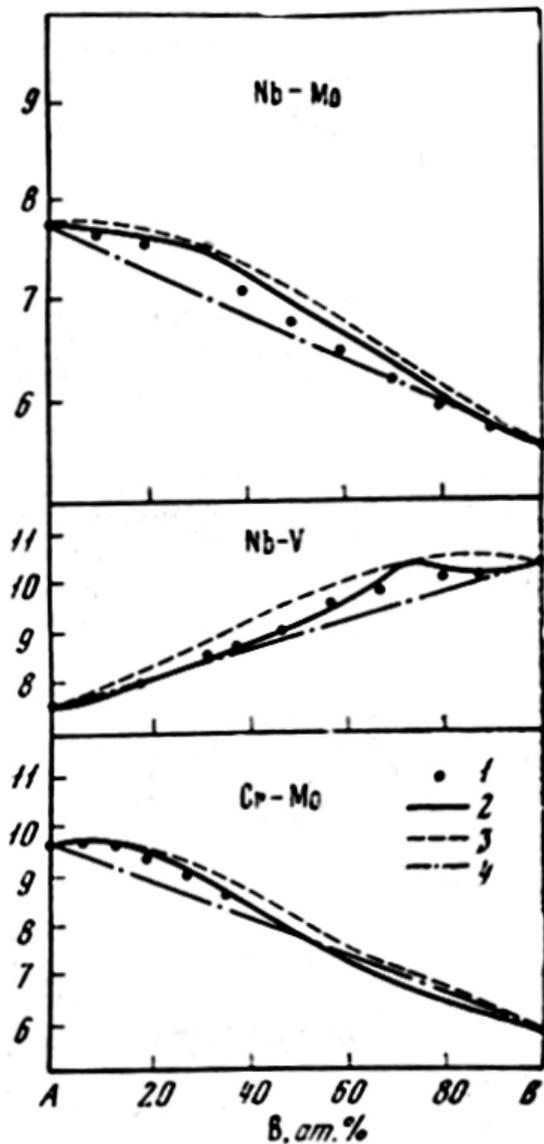


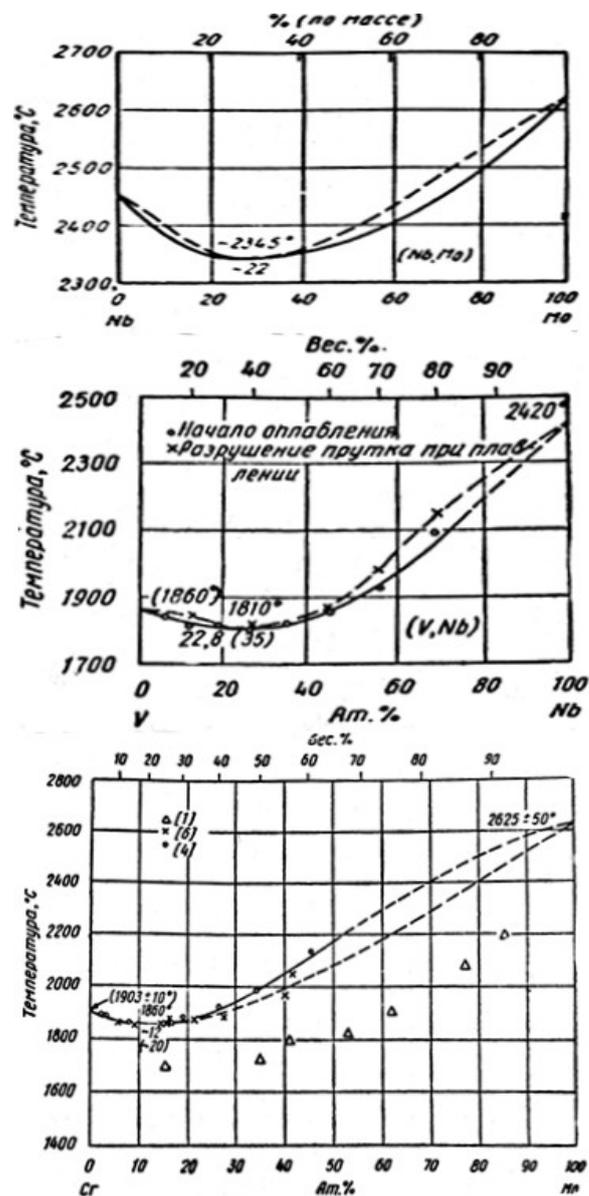
Рисунок 2.44 – Изменение твердости Fe – Ti сплавов в зависимости от содержания железа и температуры закалки: 1 – закалка от 1000 °С; 2 – закалка от 700 °С [63]

Системы Nb – Mo, V – Nb и Cr – Mo

Изгибам кривых зависимости коэффициентов теплового расширения от температуры (рисунок 2.45) при ~ 30 ат. % Mo в системе Nb – Mo, ~ 70 ат. % V в системе V – Nb и ~ 80 ат. % Cr в системе Cr – Mo [2] соответствуют самые узкие (эвтектикоподобные) места между солидусом и ликвидусом на диаграммах состояния этих систем, т.е. K_{Δ} (рисунок 1.46) [2]. Это позволяет связать отклонения от линейной зависимости с диаграммами состояний.

$\alpha \times 10^{-6}, 1/^\circ\text{C}$


а



б

Рисунки 2.45 – Коэффициенты теплового расширения (а) и диаграммы состояния (б) систем Nb – Mo, V – Nb и Cr – Mo [2]

2.3 Выводы по главе 2

1. Разработана система оценки, позволяющая связать не характерные особенности (аномалии) изменения свойств промышленных сплавов с диаграммами состояния на основании впервые разработанного критерия – качественного изменения (протяженности по температуре) интервала кристаллизации (перекристаллизации) (K_{Δ}), а также с различием в структурной

наследственности (генеалогии) атомов компонентов, составляющих двойную систему.

2. Разработанная система оценки взаимосвязи аномалий механических, физических и химических свойств сплавов с диаграммами состояния на основании установленного критерия (K_{Δ}) подтверждена на ряде промышленно используемых сплавов.

3. Установлено, что особенности изменения механических, физических и химических свойств двойных сплавов, связаны с наличием в них промежуточных фаз, что подтверждено сопоставительным анализом известных и предполагаемых промежуточных фаз.

ГЛАВА 3 ОЦЕНКА ВЗАИМОСВЯЗИ ОСОБЕННОСТЕЙ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ СТАЛЕЙ, ЦВЕТНЫХ СПЛАВОВ, СПЛАВОВ С КОМПОНЕНТОМ-ПОЛУПРОВОДНИКОМ И АМОРФНЫХ СПЛАВОВ С ДИАГРАММАМИ СОСТОЯНИЯ С УЧЕТОМ K_{Δ}

Приведенные в главе 1 особенности изменения свойств феррито-цементитной смеси, твердых растворов (мартенсита, аустенита) и расплава однозначно связаны с разработанным критерием (K_{Δ}) – качественным изменением (протяженности по температуре) интервала кристаллизации (перекристаллизации) (K_{Δ}), а также со структурной наследственностью атомов железа в точке при B ($\sim 0,5$ % C) диаграммы Fe – C, Это позволяет дать объяснение особенностям изменения свойств стали с 0,5 % C по виду диаграммы.

Рассмотрим особенности изменения свойств сталей содержащих $\sim 0,8$ % C, $\sim 0,2$ % C, $\sim 0,1$ % C и $\sim 2,0$ % C, с учетом разработанного в главе 2 критерия (K_{Δ}).

3.1 Особенности изменения свойств сталей с содержанием углерода $\sim 0,8$ % C, $\sim 0,2$ % C, $\sim 0,1$ % C и $\sim 2,0$ % C

3.1.1 Особенности изменения свойств стали околэвтектоидного ($\sim 0,8$ % C) состава

Качественное изменение интервала перекристаллизации (K_{Δ}) в точке S диаграммы железо - углерод очевидно.

Экстремальные свойства эвтектического состава изучались Н.С. Курнаковым в 1915 и 1928 г.г. [58]. Экстремумы связывались с высокой дисперсностью структуры или термическим наклепом (по способности закаливаться).

В 1916 г. П.Я. Салдау показал, что экстремумы наблюдаются и после отжига, т.е. в равновесных условиях, что особо отмечено Е.М. Савицким [96].

«Загадочное» поведение эвтектического (эвтектоидного) состава привело к развитию представлений о нем, как о химическом соединении. Эту гипотезу

развивали А.И. Горбов (1909 г.), П.Я. Салдау (1929 г.), Н.В. Гевелинг (1936 г.), «на что указывает в своей работе А.А. Бочвар» [63].

Единственной формулы (кроме Fe_3C) в системе $\text{Fe} - \text{C}$ удостоен эвтектический состав – Fe_{24}C (~ 0,89 % C) [115].

Основанием для признания этой формулы являются следующие экстремумы:

1. Максимумы на 8-ми кривых теплоемкости феррито-цементитной смеси при 100 – 710 °С (рисунок 3.1) [60].

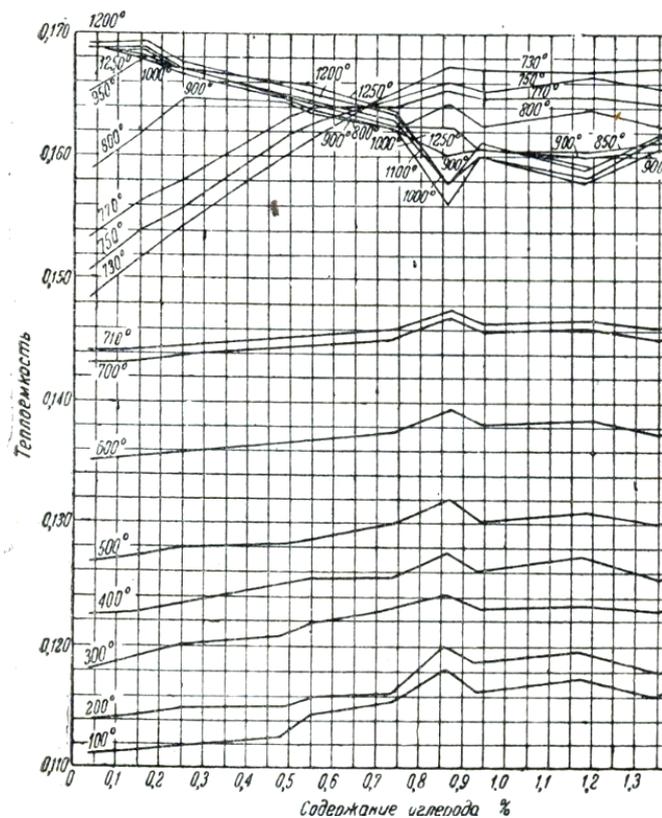


Рисунок 3.1 – Зависимость теплоемкости углеродистых сталей от содержания углерода [60]

2. Максимумы теплоемкости аустенита на 4-х кривых при 730 – 800 °С (рисунок 3.2) [19].

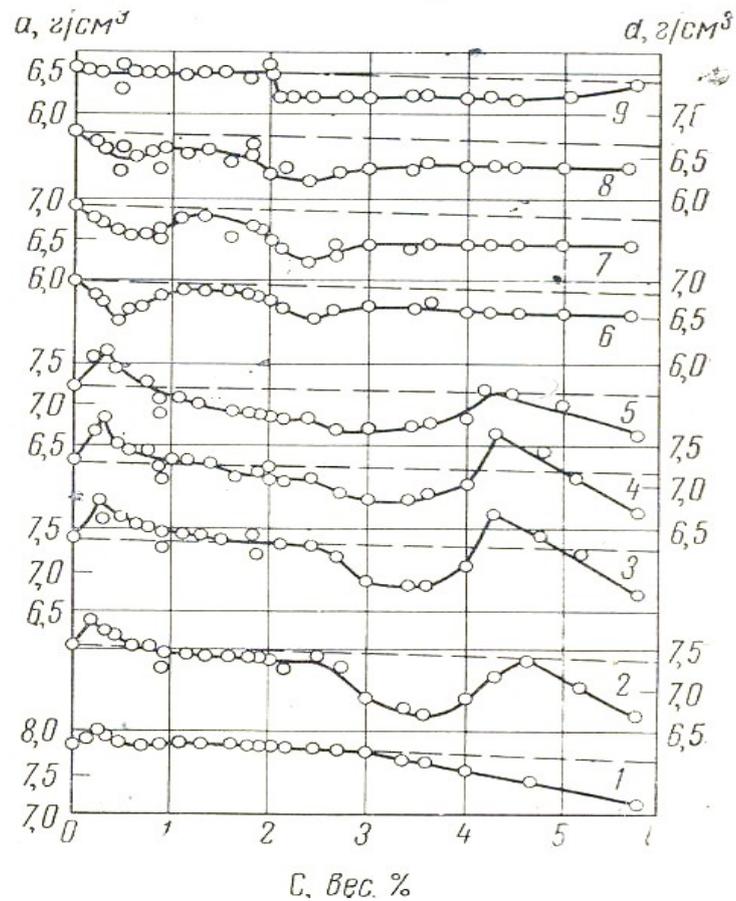


Рисунок 3.2 – Изотермы плотности сплавов железо – углерод: 2 – 1000 °С; 3 – 1200 °С; 4 – 1300 °С; 5 – 1400 °С; 7 – 1600 °С; 8 – 1700 °С [19]

3. Минимумы теплоемкости аустенита на 3-х кривых при 900 – 1100 °С (рисунок 3.1). Ни один из этих экстремумов в учебнике [60] не комментируется

4. Максимум твердости после отжига на пластинчатый перлит [61]

5. То же – после отжига на зернистый перлит [23]. (У зернистого перлита твердость ниже, чем у пластинчатого, если $C > \sim 0,45\%$ [34]. При меньшем проценте C – наоборот – зернистый тверже, что означает пересечение кривых НВ – процент C при $\sim 0,45\%$ C , подмеченное П.Я. Салдау, что также означает исключение влияния второго влияющего фактора – формы цементита при $\sim 0,45\%$ C (первым фактором является процент C). Для этого сталь с $0,45\%$ C должна обладать особой индивидуальностью, что проявляет себя в обсуждавшемся максимуме предела текучести).

6. Максимум электросопротивления у пластинчатого перлита [34].

7. То же – у зернистого перлита [34].

Эти результаты привели П.Я. Салдау к обескураживающему для ученика Н.С. Курнакова выводу «Физические свойства стали зависят не только от состава, но, быть может, еще больше от физического состояния вещества» [99]. Смысл этого «состояния» Салдау не раскрыл.

8. Максимум модуля Юнга после отжига [101].

9. То же – для модуля сдвига [101].

10. Максимум модуля Юнга после закалки [101].

11. То же – для модуля сдвига [101].

Экстремумы модулей свидетельствуют о яркой индивидуальности стали околоэвтектоидного состава, для которой характерно совершенно не комментируемое:

– отсутствие, как и у чистого железа, физического предела усталости;

– отсутствие, как и у чистого железа, площадки текучести [42].

12. Минимум плотности аустенита при 1000, 1200, 1300, 1400 °С [19] (рисунок 3.2).

13 – 18. Минимумы плотности расплава при 1600 и 1700 °С [19] (рисунок 3.2).

19. Острый минимум свободного объема расплава околоэвтектоидного состава (рисунок 3.3) [19].

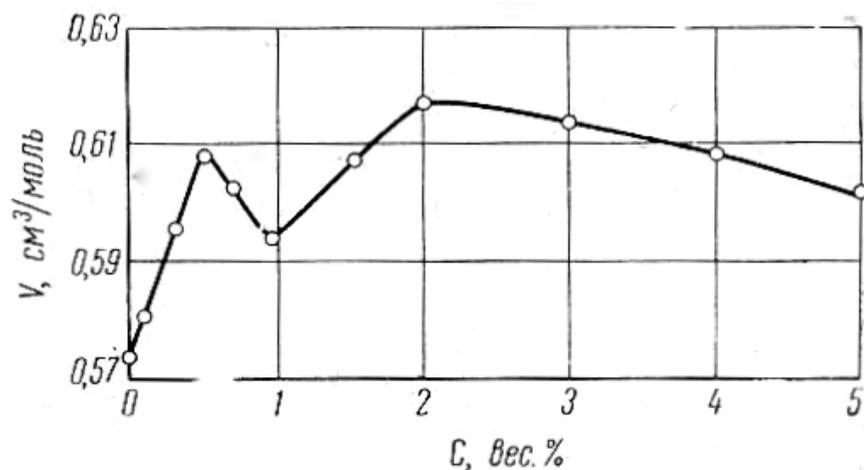


Рисунок 3.3 – Изменение свободного объема в Fe – C сплавах [101]

Этот минимум отвечает максимумам свободного объема при 0,5 % С (конец перитектической горизонтали диаграммы Fe – С) и 2 % С (конец эвтектической горизонтали). При 0,5 и 2 % С имеют место качественные изменения интервала кристаллизации, а у эвтектоидной стали – перекристаллизации (K_{Δ}). Во всех трех случаях наблюдаются яркие эффекты на кривых свойств, что означает равноценность влияния интервала кристаллизации и перекристаллизации.

Хотя эвтектоидная точка находится при 725 °С вязкость эвтектоидного состава при 1600 °С совершенно не реагирует на содержание кислорода 0,001, 0,002 и 0,003 % (рисунок 3.4), в отличие от других составов, кроме состава с 0,2 % С [7]. Что, по-видимому, связано с проблемой наследования, которая проявляет себя в перечисленных экстремумах свойств твердого состояния.

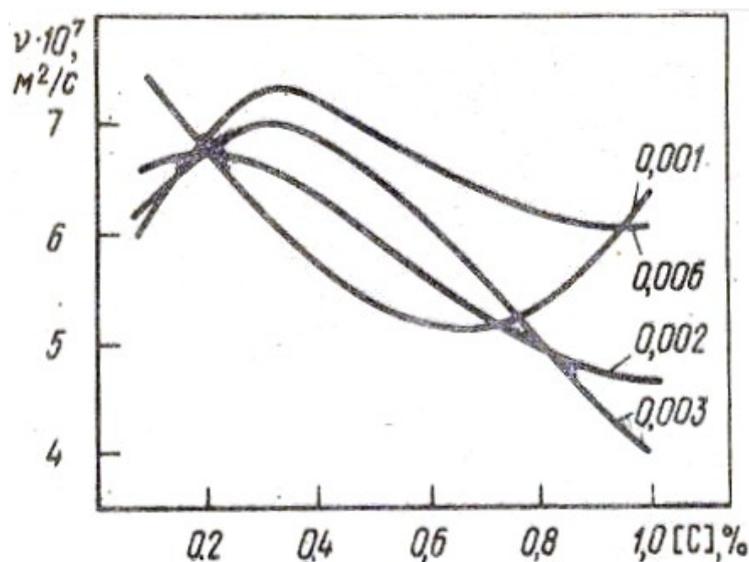


Рисунок 3.4 – Зависимость при 1600 °С вязкости расплавов от содержания в них углерода (цифры у кривых – концентрация кислорода, в %) [7]

3.1.2 Связь особенностей изменения свойств стали содержащих ~ 0,2 % С с K_{Δ}

Качественное изменение интервала кристаллизации (K_{Δ}) в точке J диаграммы железо - углерод очевидно. Приведем аномалии свойств сталей при данном содержании углерода:

1. При $C > 0,2 \%$ снижается влияние углерода на повышение твердости закаленной стали (рисунок 3.5; рисунок 3.6, кр. 1; на рисунке 3.6 качественно одинаковые кривые показаны одной кривой) [17], что требует объяснения, поскольку углерод является основным упрочнителем стали.

2. Вязкость стали с $0,2 \%$ C при $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ совершенно не реагирует на содержание кислорода $0,001$, $0,002$, $0,003$ и $0,006 \%$ (рисунок 3.4) – все четыре кривых пересекаются в одной точке. Поэтому это содержание углерода названо «критическим» [7].

3. Минимум электросопротивления аустенита при $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 3.6, кр. 2) [7].

4. Минимум плотности, кинематической вязкости и энергии активации вязкого течения расплава (рисунок 3.6, кр. 3) [38]. Ход изотерм вязкости может свидетельствовать об изменении структуры расплава [38].

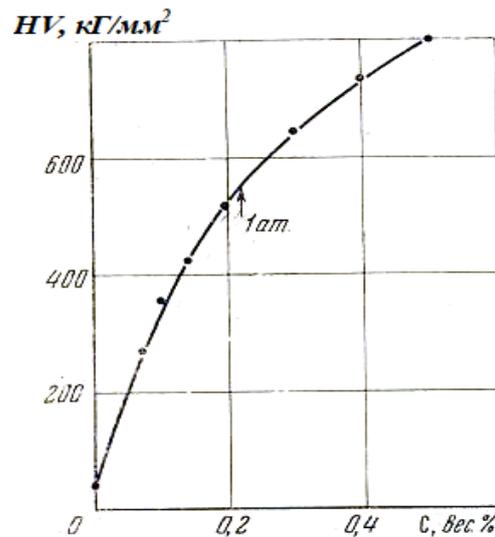


Рисунок 3.5 – Влияние содержания углерода на твердость закаленной стали [17]

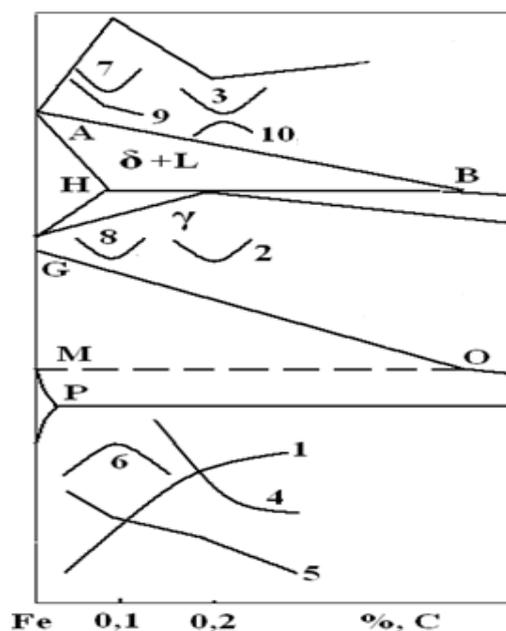


Рисунок 3.6 – Схематизированная зависимость различных свойств от содержания углерода. Пояснения в тексте. Качественно одинаковые зависимости даны одной кривой

5. Максимум электропроводности расплава и его температурного коэффициента (рисунок 3.6, кр. 10) [7].

6. При $C > \sim 0,2$ % резко снижается влияние углерода на понижение теплопроводности при 20°C [60] (рисунок 3.6, кр. 4).

7. Резко снижается при $C > 0,2$ % влияние углерода на начальную и максимальную магнитную проницаемость после закалки и отжига (рисунок 3.6, кр. 4) [12].

8. Усиливается влияние углерода на понижение K_{CU}^{60} (рисунок 3.6, кр. 5) [104].

9. «Так называемая критическая концентрация углерода в расплаве (0,2 % C) влияет на поверхностное натяжение, вязкость, плотность, электропроводность, магнитную восприимчивость и результаты рентгеновских исследований» [7].

Приведенные аномалии свойств можно связать только с K_{Δ} , т.к. при $\sim 0,2$ % C изменение структурной наследственности (генеалогии) атомов не происходит, в отличие от происходящего при $\sim 0,1$ и $\sim 0,5$ % C.

3.1.3 Связь особенностей изменения свойств сталей содержащих ~ 0,1 %C с K_{Δ}

Качественное изменение интервала кристаллизации (K_{Δ}) в точке H диагаммы железо - углерод очевидно. Приведем аномалии свойств сталей при данном содержании углерода:

1. Абсолютные максимумы: сужения при 20, -40, -100 и -160 °С (рисунок 3.6, кр. 6) [32].

2. Максимум прироста σ_B и коэрцитивной силы в результате вылеживания или отпуска после субкритической от 680 °С закалки [34] (рисунок 3.6, кр. 6).

3 – 7. Максимумы модулей Юнга и сдвига как после закалки, так и после отжига (рисунок 3.6, кр. 6) [101, 151], что исключает какое-либо значение металлографической структуры.

8 – 10. Минимумы: температурного коэффициента электросопротивления расплава (рисунок 3.6, кр. 7) [7]; магнитной восприимчивости расплава при 1575 °С (рисунок 3.6, кр. 7) и аустенита при 1100°С (рисунок 3.6, кр. 8) [101].

11. Резкое снижение влияния углерода (изгиб кривых при ~ 0,1 % C) на: плотность и поверхностное натяжение расплава в период чистого кипения (рисунок 3.6, кр. 9) [101].

12. Резкое снижение KCU^{-60} (рисунок 3.6, кр. 5) [104].

3.1.4 Связь особенностей изменения свойств сталей содержащих ~ 2,0 % C с K_{Δ}

Качественное изменение интервала кристаллизации (K_{Δ}) в точке E диагаммы железо - углерод очевидно. Приведем аномалии свойств сталей при данном содержании углерода:

1. Локальный минимум плотности при 1000 °С [19], скачкообразное ее уменьшение при 1800 °С [19] (рисунок 3.7).

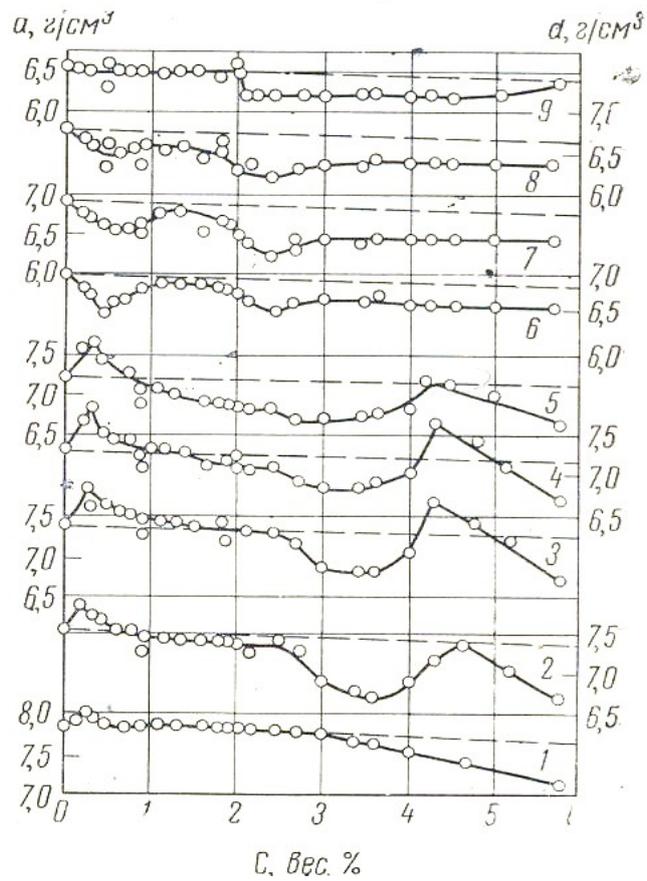


Рисунок 3.7 – Изотермы плотности сплавов железо – углерод: 2 – 1000;
9 – 1800 °С [19]

2. Изгибы кривых магнитной восприимчивости расплавов при 1550 °С [19]
(рисунок 3.8).

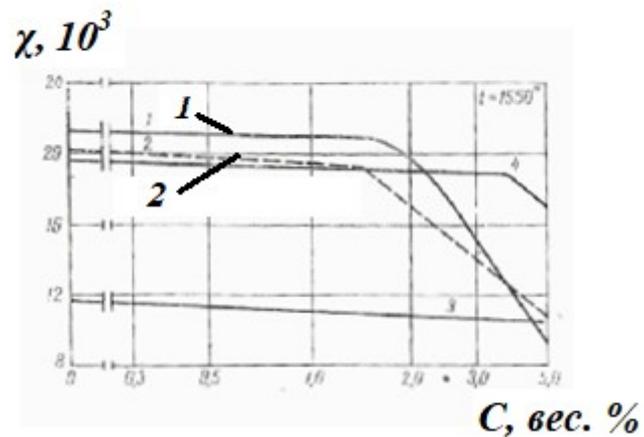


Рисунок 3.8 – Изотермы магнитной восприимчивости (1 и 2; по данным разных
авторов) расплавов Fe – C [19]

3. Абсолютный максимум кинематической вязкости расплавов при 1600 °С [19] (рисунок 3.9).

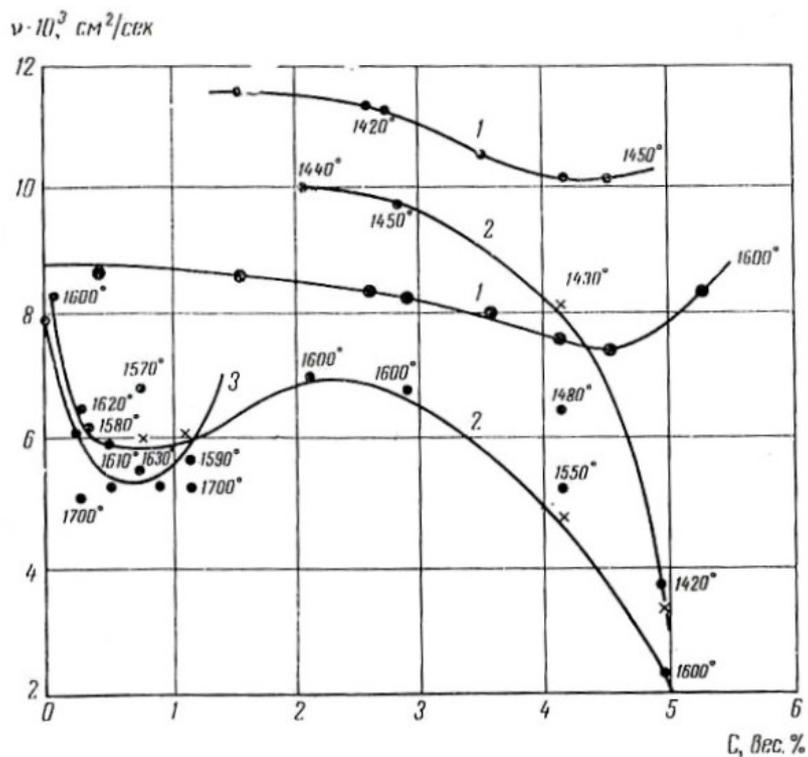


Рисунок 3.9 – Изотермы кинематической вязкости расплавов Fe – С [19]

2. Максимумы динамической вязкости расплавов при 1550, 1450 и 1400 °С (рисунок 3.10) и 4-х линий равной вязкости расплавов (рисунок 3.11) [101].

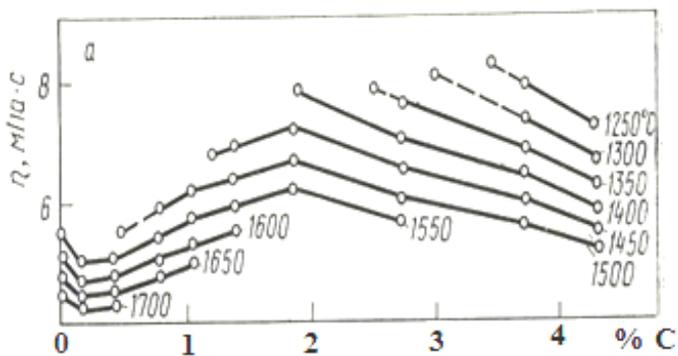


Рисунок 3.10 – Изменение динамической вязкости расплавов Fe – С [101]

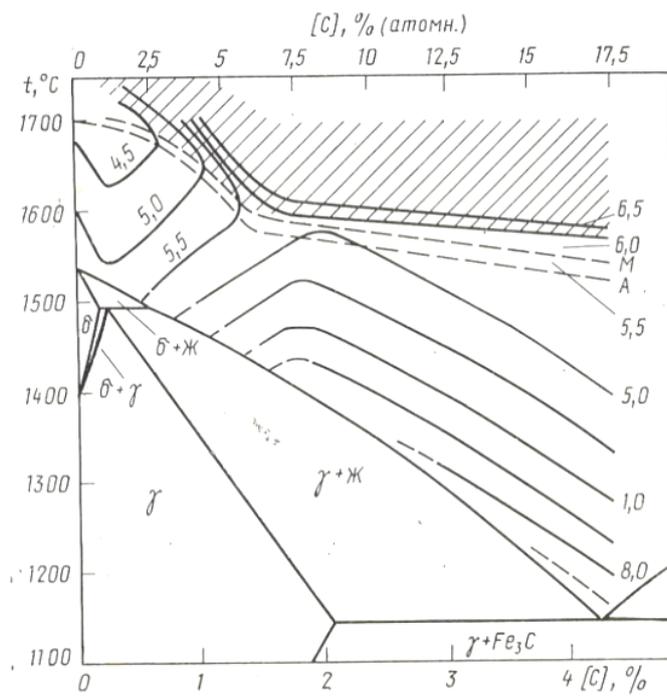


Рисунок 3.11 – Линии равной вязкости расплавов Fe – C [101]

5. Максимумы теплосодержания в твердом и жидком состояниях вблизи $\sim 2\%$ C [19] (рисунок 3.12).

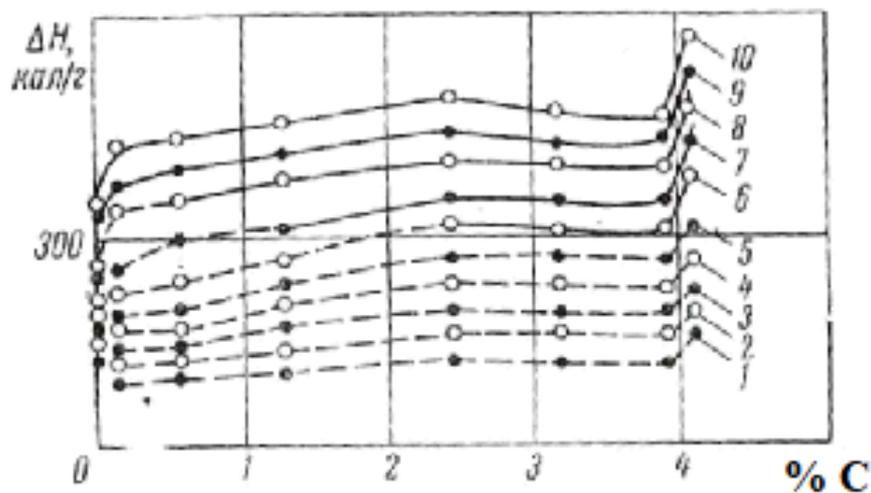


Рисунок 3.12 – Изотермы теплосодержания сплавов Fe – C: 1 – 1100 К ;
2 – 1200 К; 3 – 1300 К; 4 – 1400 К; 5 – 1500 К; 6 – 1600 К; 7 – 1700 К; 8 – 1800 К;
9 – 1900 К; 10 – 2000 К [19]

6. Максимумы на кривых свободного объема расплавов при 2 % С (и при 0,5 % С) [19] (рисунок 3.13).

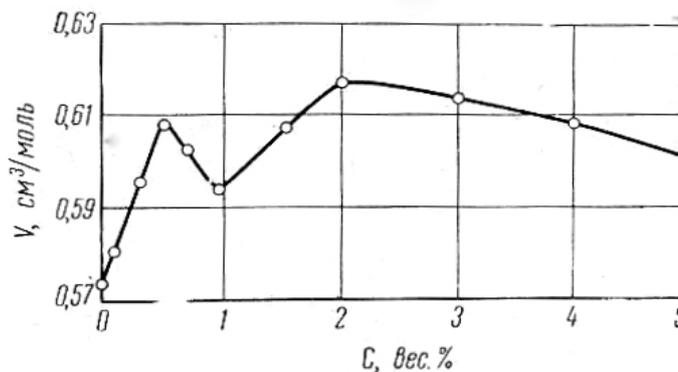


Рисунок 3.13 – Изменение свободного объема в Fe – С сплавах [19]

7. Минимум на концентрационной зависимости константы θ_p , характеризующей взаимодействие между электронами (рисунок 3.14). «Зависимость θ_p от состава имеет сложный характер, тем не менее на этой кривой можно выявить точки, соответствующие изменениям в структуре расплава». «Ход кривых θ_p резко изменяется вблизи 2,0 % С ...». «Изменение знака θ_p свидетельствует о присутствии в жидкой фазе комплексов с ферро-антиферромагнитным взаимодействием ...» [19].

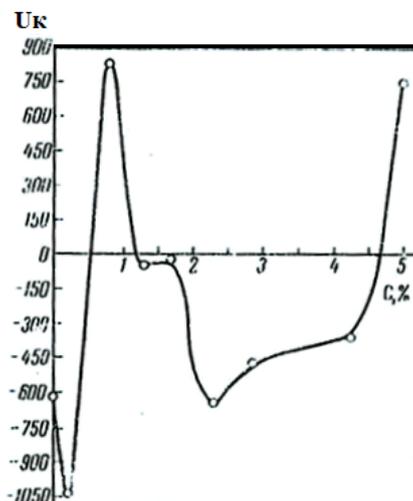


Рисунок 3.14 – Концентрационная зависимость константы θ_p жидких сплавов системы Fe – С [19]

8. Максимумы вязкости и энергии активации вязкого течения (« ... в системе Fe – C имеется максимум вязкости, соответствующий 1,9 % C. Вблизи этой концентрации находится и максимум вязкости энергии активации вязкого течения» [40].

9. Изгиб кривой, характеризующей структуру ближнего порядка расплавов. «По-видимому, в данном случае имеет место переход от δ -подобной структуры к γ -подобной» [19]. (Этот «переход» считается заканчивающимся при $\sim 0,5$ % C [39]. Для настоящей работы существенно, что и при $\sim 0,5$ и при ~ 2 % C наблюдаются аномалии свойств [21], которые можно по-разному интерпретировать, полагаем, и так, как это предлагается).

Описанные аномалии свойств при $\sim 0,1$ и $0,5$ % C можно связать с изменением структурной наследственности атомов железа – они при меньшем, чем $\sim 0,1$, и большем, чем $\sim 0,5$ % C, не участвуют в перитектической реакции. Аномалии при $\sim 0,2$, $\sim 0,5$ и $2,0$ % C можно связать с качественными изменениями интервала кристаллизации и перекристаллизации, что самоочевидно из рассмотрения диаграммы Fe – C. Аномалии при всех пяти содержаниях углерода однозначно связаны с K_{Δ} – фундаментальным признаком промежуточных фаз.

3.2 Связь особенностей изменения свойств силуминов с K_{Δ}

В интервале $\sim 0 - 90$ % Si твердость растет крайне мало (рисунок 3.15), хотя Si в ~ 40 раз тверже, чем Al [96]: рост HB в 6 – 7 раз ниже, чем это требует правило аддитивности, что привело А.А. Бочвара к выводу: «Однозначной зависимости между составом и свойствами, как оказалось, вообще не существует» [14].

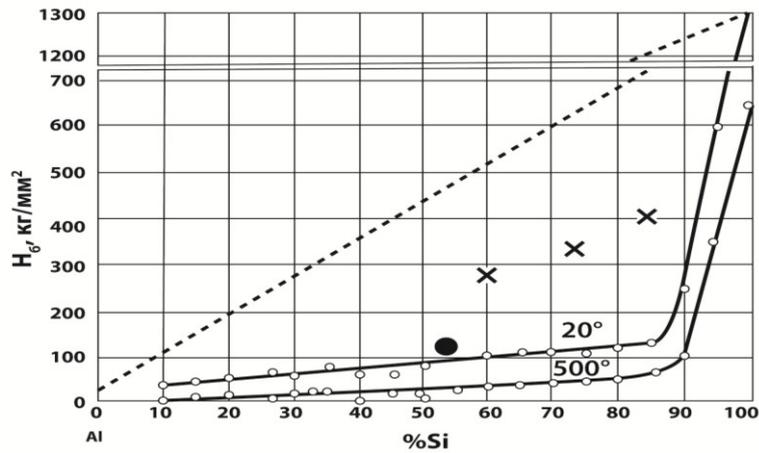
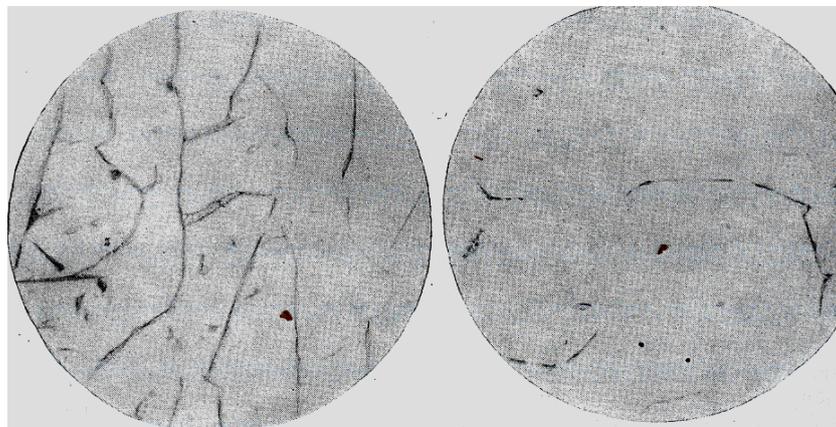


Рисунок 3.15 – Твердость сплавов системы Al – Si (● – твердость горячепрессованного сплава, x – твердость металлокерамических образцов, ----- твердость по правилу аддитивности) [96]

Скачкообразный четырехкратный рост (с 264 до 923 кг/мм²) НВ имеет место при 90 – 95 % Si, хотя структура при этом почти не меняется [108] (рисунок 3.16 а и б).



а

б

Рисунок 3.16 – Микроструктура литых алюминиево-кремнистых сплавов:

а – 90 % Si, *б* – 95 % Si [108], x150

Этот скачок можно связать с K_{Δ} из-за того, что ликвидус в интервале 85 – 100 % Si становится более плоским (рисунок 3.17) [120].

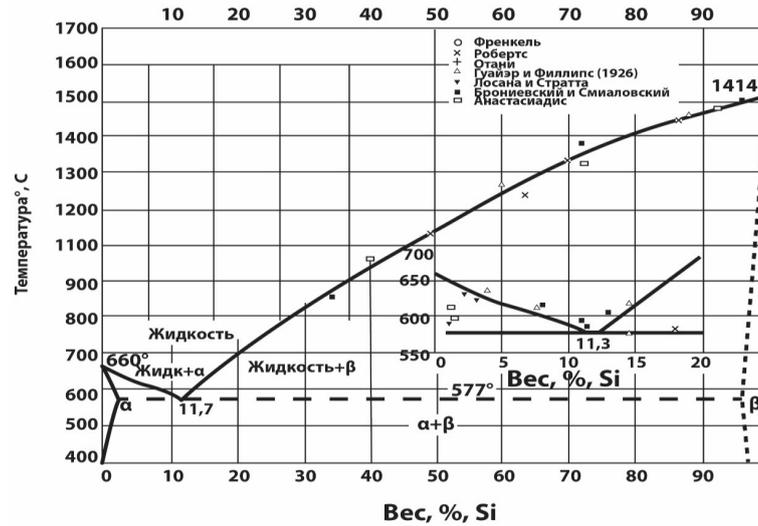


Рисунок 3.17 – Диаграмма состояния Al – Si [120]

«Попытки получения алюминиево-кремнистых сплавов с иным распределением структурных составляющих путем изменений условий литья, длительности отжига, деформации не привели к положительным результатам. Так твердость горячепрессованного сплава с 55 % кремния почти не изменилась по сравнению с литым сплавом ...» [96]. Схематизированная зависимость твердости силумина приведена на рисунке 3.18.

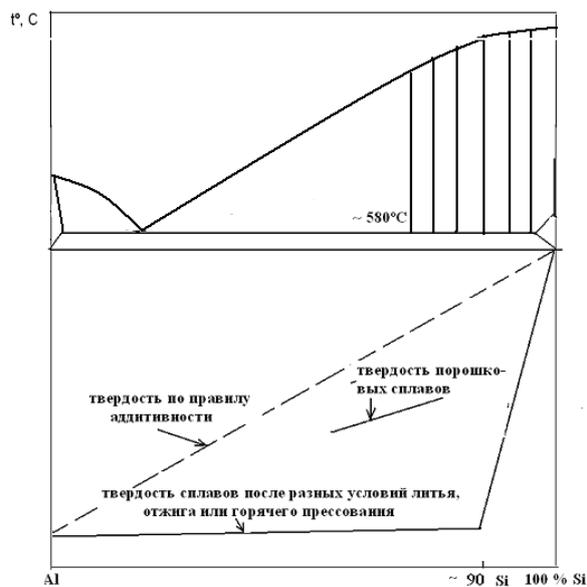


Рисунок 3.18 – Схематизированная зависимость твердости алюминиево-кремнистых сплавов после различных условий литья, отжига и горячего прессования

Твердость образцов, приготовленных методом порошковой металлургии, с 60, 75, 85 % Si «намного превышала твердость литых сплавов». «Так, образец с 85 % Si и 15 % Al обладал твердостью 400 кг/мм², против 128 кг/мм² в литом виде» (рисунок 3.18) [96].

Таким образом, исключив взаимовлияние Al и Si в расплаве, удалось повысить твердость сплавов системы Al – Si примерно в 3 раза.

Этот способ исключает или ослабляет эффект «памяти жидкости» [138, 167] поскольку в порошковых сплавах взаимодействия атомов компонентов (Al и Si) в расплаве нет. К сожалению, способ приготовления металлических порошков Е.М. Савицким не указан. Поэтому нельзя уверенно отрицать полное отсутствие взаимодействия атомов компонентов в расплаве. Возможно, поэтому твердость сплавов с 60, 75 и 85 % Si повысилась не в ~ 5 – 6 раз, а в ~ 3 раза (рисунок 3.18) [108, 138, 154].

Согласно учебнику [47], у немодифицированного литого силумина эвтектического состава (~ 12 % Si) одновременный и не комментируемый максимум σ_B и δ , а у модифицированного – при ~ 14 % Si (рисунок 3.19). Поскольку модифицирование смещает эвтектическую точку от ~ 12 к ~ 14 % Si, то в обоих случаях аномалии δ связаны с эвтектическими точками, где K_Δ очевидно. Так как модифицирование изменяет строение силумина, то к металлографической структуре одновременные максимумы δ и σ_B отношения не имеют. Отметим, что в [21] те же кривые с максимумами δ и σ_B комментируются так: «предел прочности ... непрерывно увеличивается, относительное удлинение непрерывно снижается с повышением содержания кремния», т.е. выдается желаемое за действительное.

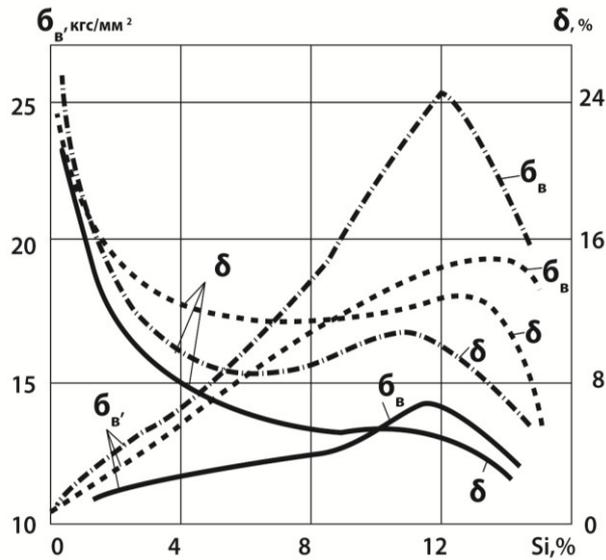


Рисунок 3.19 – Механические свойства литых силуминов (пунктирные линии – модифицированный силумин, сплошные – немодифицированный) [81]

Максимум и σ_B , и δ у силумина эвтектического состава наблюдается и после интенсивной (~ 86,5 %) горячей деформации (рисунок 3.20) [108], кардинально меняющей структуру. Следовательно, аномалия свойств не связана с ней.

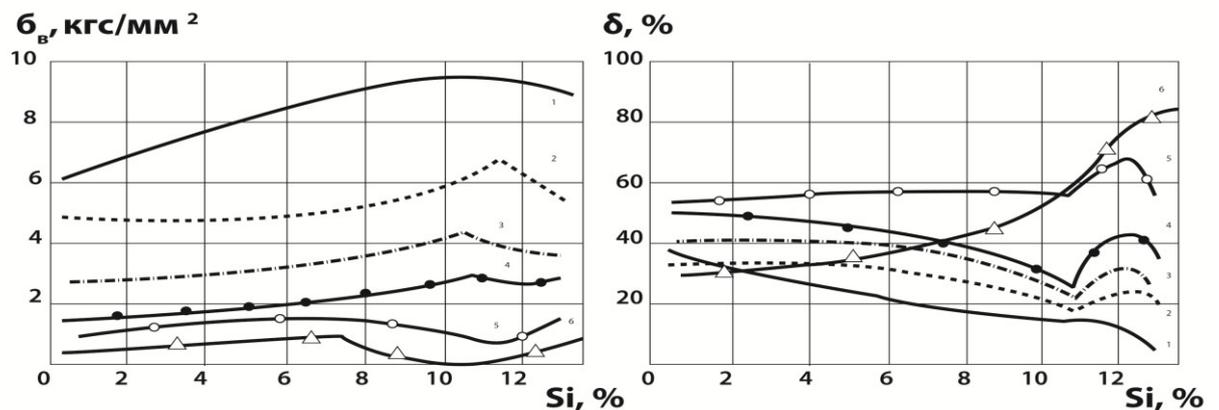


Рисунок 3.20 – Механические свойства горячедеформированного (обжатие 86,5 %) силумина. Сплошные линии испытания при 20 °С [108]

Только приготовление порошковых силуминов металлокерамическим способом позволяет добиться нормального соотношения σ_B и δ – рост σ_B сопровождается падением δ [108] (рисунок 3.21). Это показывает, что аномальное соотношение σ_B и δ обусловлено взаимодействием атомов Al и Si в расплаве, которого нет в порошковом силумине.

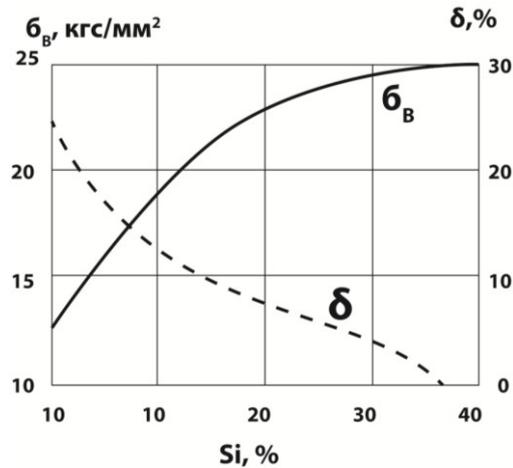


Рисунок 3.21 – Механические свойства порошковых силуминов [108]

3.3 Связь аномального повышения или максимума пластичности цветных сплавов с K_Δ и изменением структурной наследственности атомов компонентов

Система Cu – Zn

У однофазной латуни хорошо известные особенности изменения свойств: одновременный рост σ_B и δ до $\sim 32\%$ Zn (рисунок 3.22), как у литой (дендритная структура) (рисунок 3.23), так и отожженной (рисунок 3.24) после наклепа (двойники отжига) (рисунок 3.25) [66].

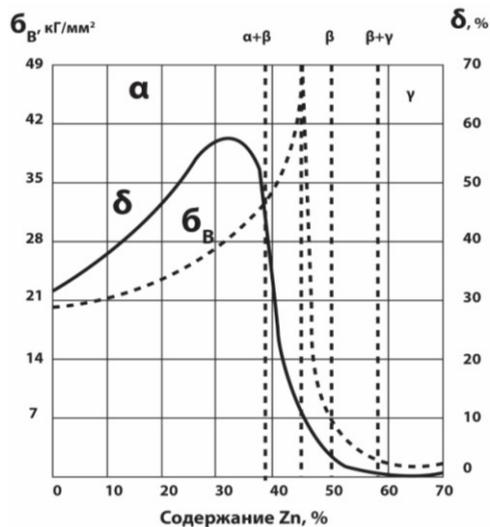


Рисунок 3.22 – Механические свойства литых медноцинковых сплавов [66]



Рисунок 3.23 – Микроструктура литого медноцинкового сплава (~ 30 % Zn) [82],
x 250

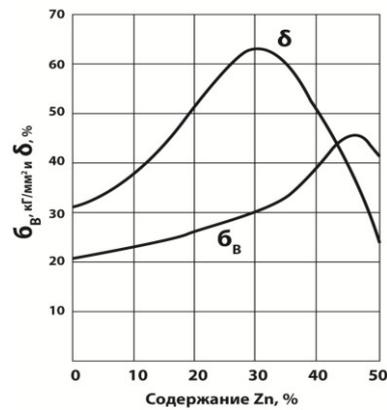


Рисунок 3.24 – Механические свойства прокатанных и отожженных
медноцинковых сплавов [66]

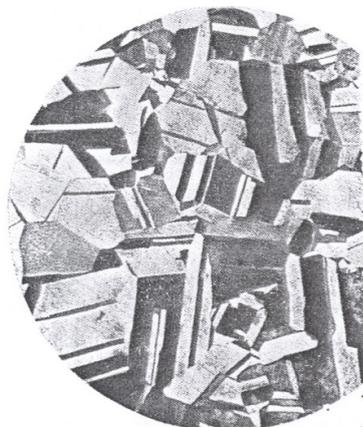


Рисунок 3.25 – Микроструктура прокатанного и отожженного
медноцинкового сплава (~ 30 % Zn) [66], x 75

Следовательно, к микроструктуре эта аномалия отношения не имеет, но строго соответствует концу перитектической горизонтали ($\sim 32\% \text{ Zn}$) (рисунок 3.26), где имеет место качественное изменение интервала кристаллизации (K_{Δ}) и изменение генеалогии атомов Cu и Zn – они до $\sim 32\% \text{ Zn}$ не участвуют в перитектической реакции.

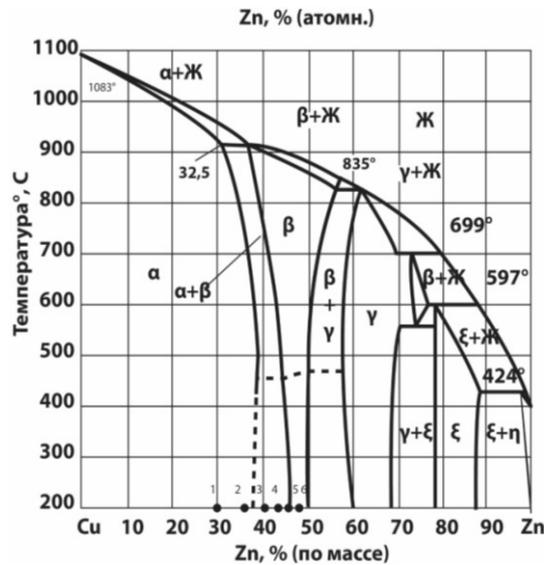


Рисунок 3.26 – Диаграмма состояния Cu – Zn [66]

Система Cu – Si

У кремнистой бронзы при $\sim 3\% \text{ Si}$ изгибу солидуса при монотонном ликвидусе, т.е. K_{Δ} (рисунок 3.27), соответствует абсолютный максимум δ при непрерывном росте $\sigma_{\text{В}}$ [66] (рисунок 3.28). В данном случае аномалия пластичности не связана с изменением структурной наследственности атомов, а только с K_{Δ} .

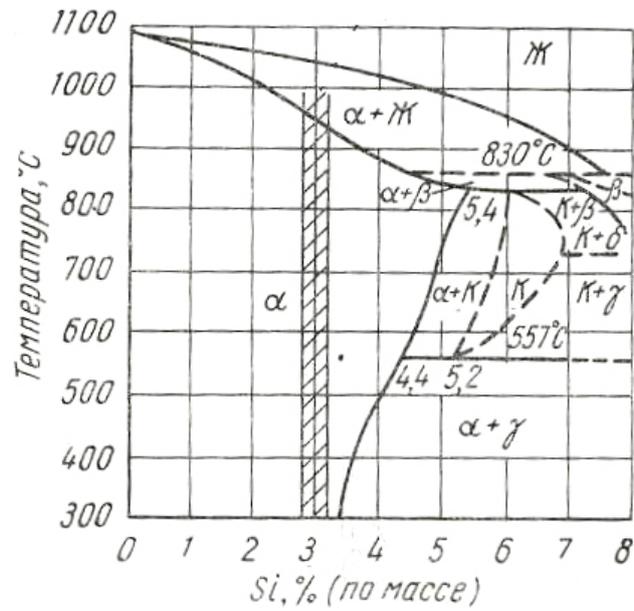


Рисунок 3.27 – Диаграмма состояния Cu – Si [66]

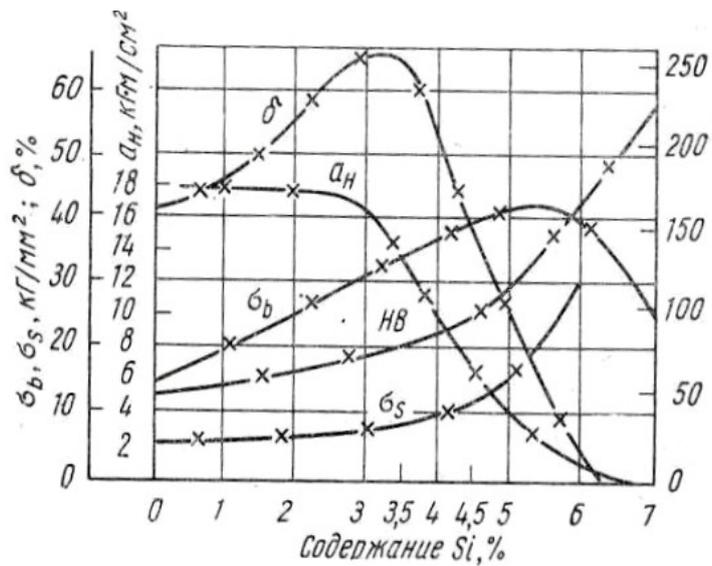


Рисунок 3.28 – Механические свойства кремнистых бронз [66]

Система Cu – Sn

В монографии [47] приведены неравновесная диаграмма Cu – Sn для литых сплавов и равновесная для отожженных (рисунок 3.29).

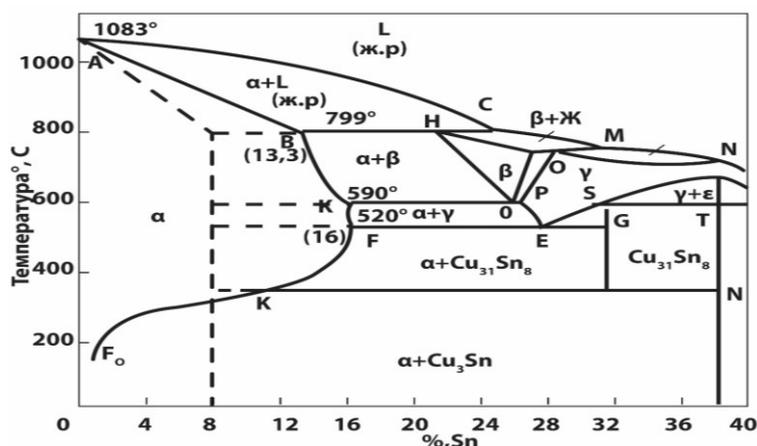


Рисунок 3.29 – Диаграмма Cu – Sn. Сплошные линия равновесное состояние (отжиг), пунктирные – неравновесное (литая) [47]

У равновесных (отожженных) сплавов максимум δ отвечает концу перитектической горизонтали при $\sim 13\%$ Sn, а у неравновесных (литых) сплавов – сместившемуся к $\sim 8\%$ Sn концу той же горизонтали (рисунок 3.30) [145].

Таким образом, максимум δ и у оловянистых бронз строго соответствует качественным изменениям интервала кристаллизации (K_{Δ}) и связан с изменением структурной наследственности атомов меди и олова. На рисунке 3.31 приведена схематизированная зависимость механических свойств оловянистых бронз от содержания Sn с частями диаграмм состояния (равновесной (отожженной) и неравновесной (литой)).

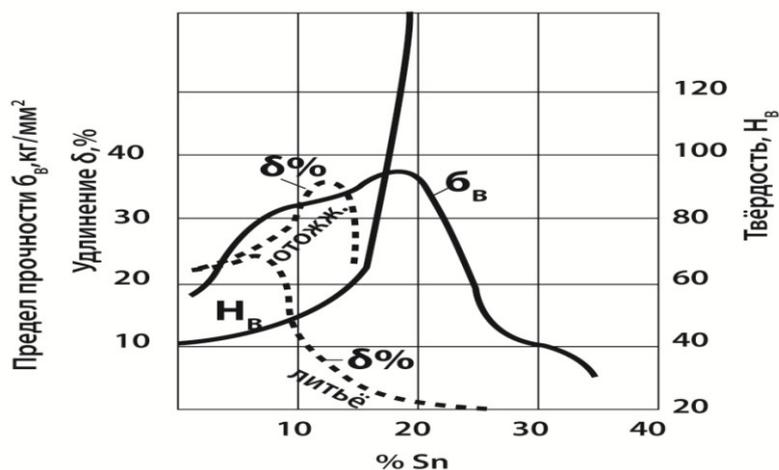


Рисунок 3.30 – Зависимость механических свойств оловянистых бронз (σ_B и δ) от содержания Sn в литом и отожженном состоянии [47]

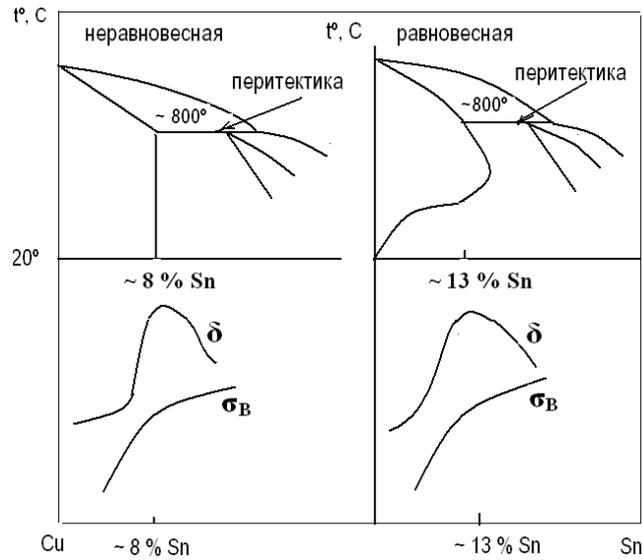


Рисунок 3.31 – Схематизированная диаграмма состояния Cu – Sn и зависимость механических свойств от % Sn

Система Al – Mg

В системе Al – Mg при $\sim 92\%$ Mg имеют место одновременные максимумы σ_B и δ (рисунок 3.32 а) [21], а при $\sim 10\%$ Mg максимум δ при росте σ_B (рисунок 3.32 б) [21]. Максимумам δ отвечают изгибы солидуса (механические свойства сплавов Al – Mg с частями диаграммы состояния приведены на рисунке 3.33 схематизировано), что при монотонном ликвидусе означает качественное изменение интервала кристаллизации (K_Δ).

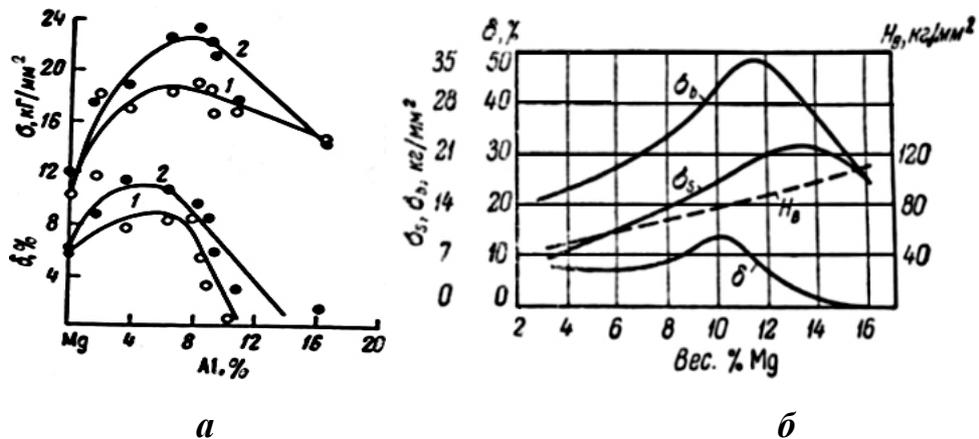


Рисунок 3.32 – Механические свойства сплавов Mg – Al (а) и Al – Mg (б)

[21]

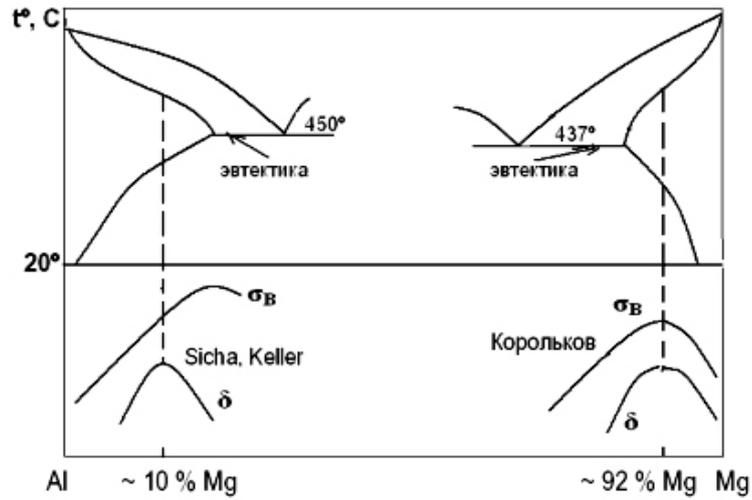


Рисунок 3.33 – Схематизированная диаграмма состояния Al – Mg и зависимость механических свойств

Система Cu – Mn

В ней максимумы δ и ψ , названные «необычными» [96], строго отвечают эвтектикоподобному касанию ликвидуса (L) и солидуса (S), где имеет место качественное изменение интервала кристаллизации (K_Δ). Этому же содержанию Mn ($\sim 40\%$) отвечает максимум σ_B и термоЭДС (рисунок 3.34). При $\sim 75\%$ Mn также имеет место K_Δ из-за максимальной ширины сигарообразной области. До $\sim 75\%$ Mn интервал кристаллизации увеличивается, достигает максимума при $\sim 75\%$ Mn и далее начинает уменьшаться, т.е. имеет место K_Δ . Этой концентрации отвечает перемена знака термоЭДС (рисунок 3.34) [96].

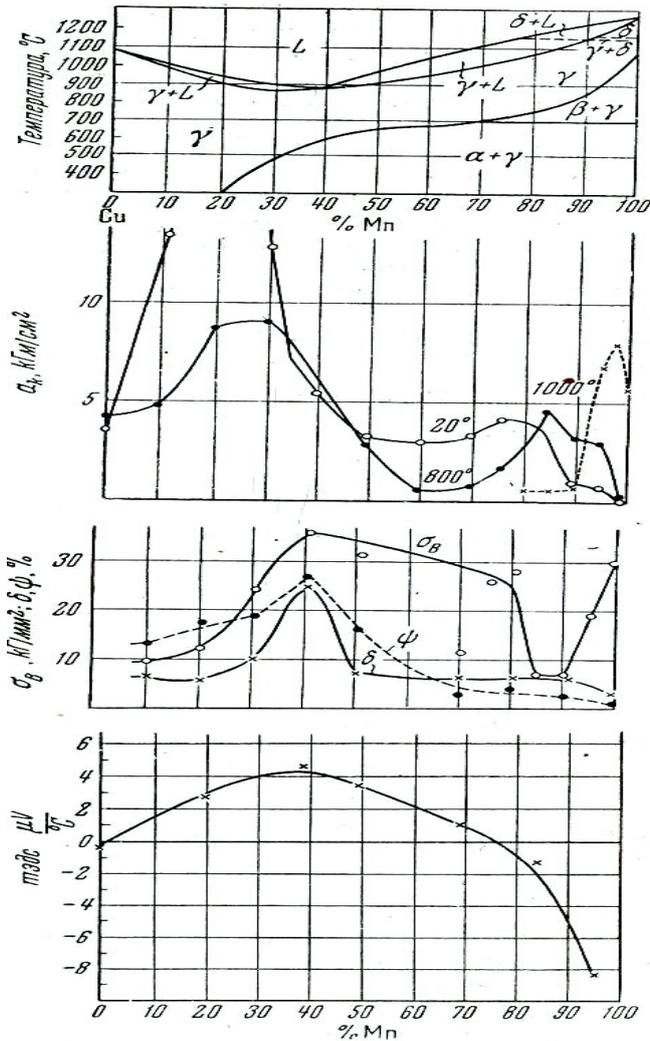


Рисунок 3.34 – Зависимость механических свойств и термоЭДС от % Mn в системе Cu – Mn [96]

3.4 Связь слабой концентрационной зависимости твердости однофазной латуни, двухфазного силумина, трехфазных сплавов Al – Mg, четырехфазных сплавов Fe – Al сплавов с качественными изменениями интервала кристаллизации (K_{Δ})

Неизменность твердости однофазной латуни

В однофазной латуни в интервале $\sim 20 - 32\%$ Zn твердость, сопротивление вдавливанию, электропроводность, температурный коэффициент электросопротивления почти не меняются (рисунок 3.35). Это установлено в 1859 г. Кальвертом и Джонсоном [58]. Н.С. Курнаков [58], Е.М. Савицкий [96],

И.И. Корнилов [51] занимались этой аномалией, но никакого суждения не вынесли. Е.М. Савицкий осторожно сделал вывод: «есть факты как подтверждающие, так и опровергающие предположение об упорядочении» [96]. Между тем, конец площадки твердости находится у конца перитектической горизонтали (рисунок 3.36), где имеет место K_{Δ} и изменение структурной наследственности атомов. (Необходимо отметить, что у И.И. Корнилова [51] площадка неизменности твердости простирается от ~ 10 до ~ 32 % Zn) (рисунок 3.36).

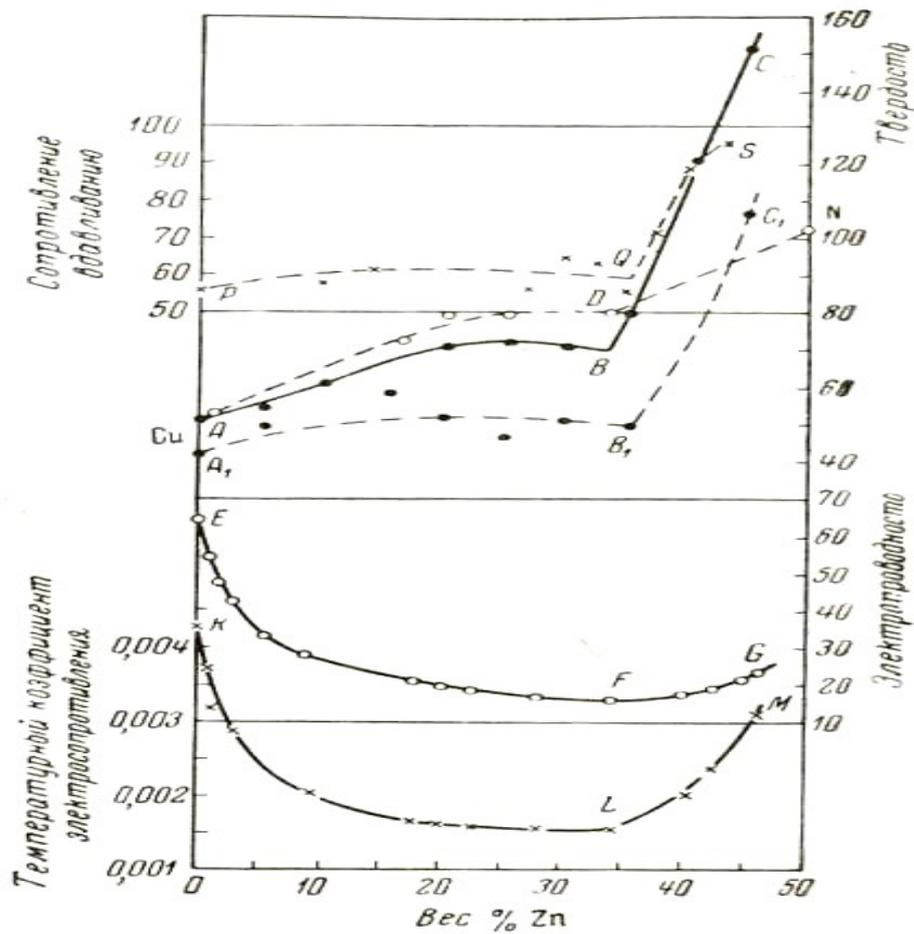


Рисунок 3.35 – Зависимость твердости, сопротивления вдавливанию, электропроводности, температурного коэффициента электросопротивления от состава сплавов системы Cu – Zn [51]

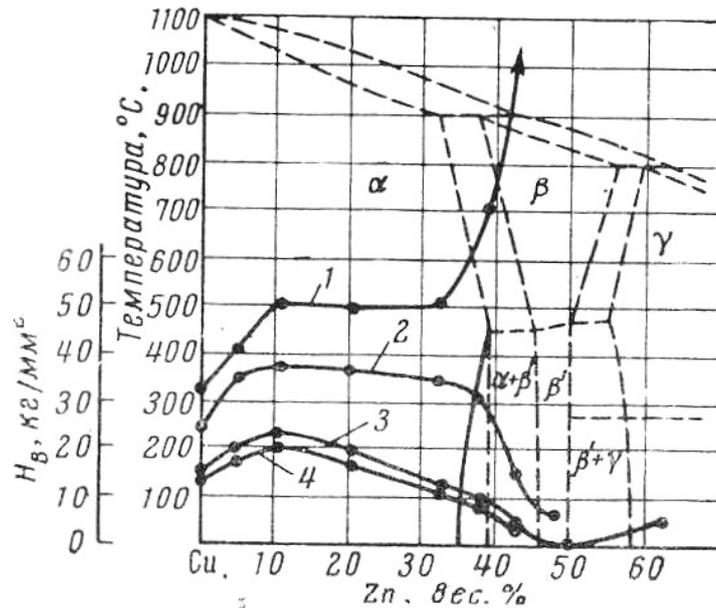


Рисунок 3.36 – Диаграмма состояния и твердость сплавов части системы Cu – Zn (1 – по данным И.И. Корнилова) [51]

Неизменность твердости трехфазных сплавов Al + (35 – 58) % Mg

В интервале 35 – 58 % Mg (16 экспериментальных точек) НВ строго неизменна (рисунок 3.37) [51, 96], что не комментируется. Между тем при 35 и 58 % Mg находятся концы эвтектических горизонталей (рисунок 3.37), где имеет место K_{Δ} и изменение структурной наследственности атомов.

По данным А.Е. Вола [21] в этой системе в интервале концентраций 35 – 58 % Mg обнаружены 3 фазы β , β' и γ с различными типами кристаллических решеток: 1. «По данным ряда исследователей, β -фаза системы Al – Mg имеет гексагональную решетку ...»; 2. β' -фаза имеет деформированную кристаллическую решетку α -Mn»; 3. γ -фаза – «Соединение Al_2Mg_3 ($Al_{12}Mg_{17}$) имеет кубическую структуру типа α -Mn ...» [21]. Несмотря на различие в кристаллических решетках в интервале концентраций 35 – 58 % Mg, твердость остается неизменной (рисунок 3.37).

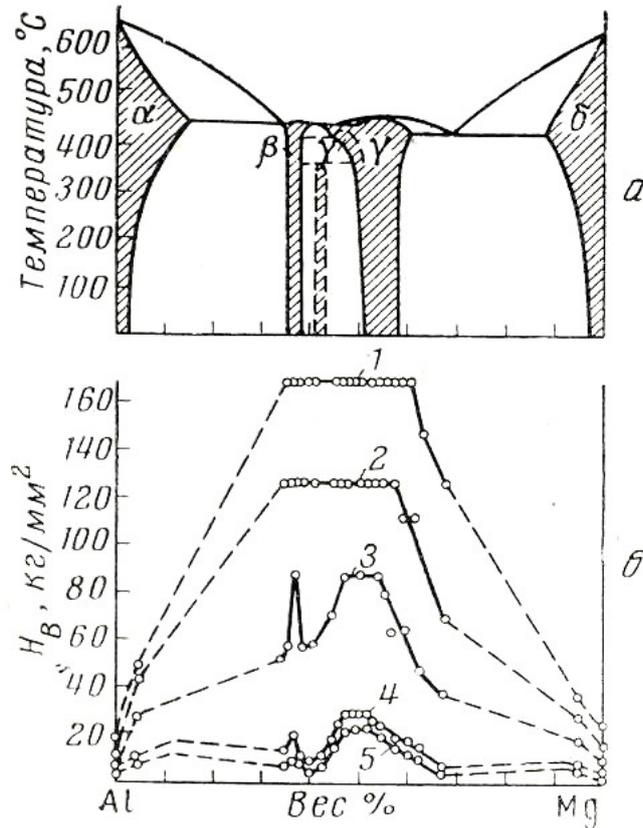


Рисунок 3.37 – Диаграмма состояния (а) и твердость (б) сплавов системы Al – Mg [96]

Неизменность электропроводности сплавов Al + (24 – 32 ат. %) Fe

Твердость является антибатным, согласно Курнакову, электропроводности свойством. Последнее свойство при 25 и 100 °C, строго одинакова в интервале ~ 24 – 32 ат. % Al (по 7 экспериментальным точкам) (рисунок 3.38) [58], хотя в этом интервале обнаружены 4 фазы Fe_2Al_7 , FeAl_3 , Fe_2Al_5 , FeAl_2 [21] (Рисунок 3.39). Все обнаруженные в [21] фазы имеют разную кристаллическую решетку: 1. «Соединение Fe_2Al_5 приписывают моноклинную, а FeAl_2 – ромбоэдрическую решетку». 2. «По мнению Г. Фрагмена рентгенограммы соединений Fe_2Al_5 и Fe_2Al_7 настолько схожи, что нельзя определенно утверждать, что это две разные фазы», «Другие исследователи приписывают соединению Fe_2Al_5 кристаллическую структуру типа Co_2Al_9 ». 3. «Соединение FeAl_3 , по данным Е.Ф. Бахметьева, полученным рентгеноструктурным анализом порошка и монокристаллов, имеет орторомбическую решетку ...» [21]. Таким образом, все четыре фазы имеют

разную кристаллическую структуру, а электропроводность в указанном интервале концентраций (24 – 32 ат. % Fe) практически не меняется.

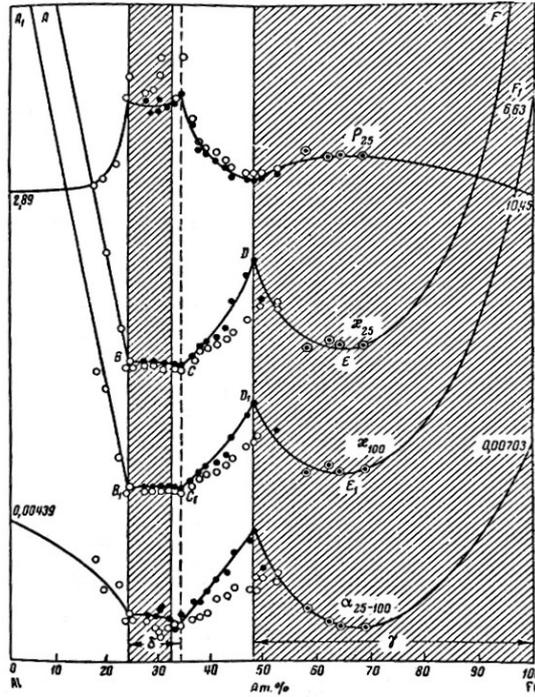


Рисунок 3.38 – Зависимость электросопротивления от состава сплавов Al – Fe [58]

Между тем, концы площадок (неизменности) электропроводности находятся у конца перитектической горизонтали (слева, ~ 24 ат. % Fe) и у эвтектической точки (справа, ~ 32 % ат. % Fe) (рисунок 3.39). В обоих случаях имеет место K_{Δ} и изменение структурной наследственности.

Особо отметим, фаза $FeAl_3$ строго соответствует концу эвтектической горизонтали (рисунок 3.39) [21], где проявляют себя оба упомянутых фактора.

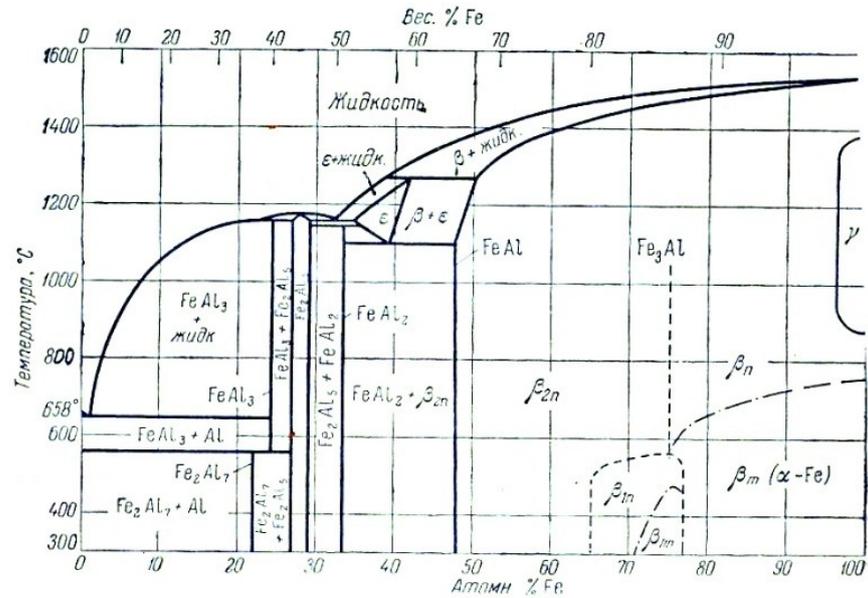


Рисунок 3.39 – Диаграммостояния Al – Fe [21]

3.5 Связь экстремумов твердости и электросопротивления двухфазных сплавов Al – Zr, Pt – Ag, Zn – Al и Cd – Zn с K_{Δ} и изменением структурной наследственности атомов

Система Al – Zr

В системе Al – Zr обнаружены 6 промежуточных фаз (Zr_3Al , Zr_2Al , Zr_5Al_3 , Zr_3Al_2 , Zr_4Al_3 и $ZrAl$) [21]. Всем обнаруженным фазам отвечают экстремумы на кривых зависимости удельного электросопротивления (рисунок 3.40). При $\sim 3\%$ Al находится едва ли не самый значительный максимум удельного электросопротивления (рисунок 3.26). Однако при этой концентрации Al ($\sim 3\%$) промежуточной фазы не обнаружено. Но из рассмотрения диаграммы Zr – Al (рисунок 3.27) видно, что этот состав ($3,5\%$ Al) отвечает концу перитектоидной горизонтали, в которой K_{Δ} очевиден [21]. Кроме того, левее этой точки ($3,5\%$ Al) атомы Zr и Al не участвуют в перитектоидной реакции, т.е. имеют разную структурную наследственность (генеалогия) со сплавами, которые находятся правее ($3,5\%$ Al) (рисунок 3.41).

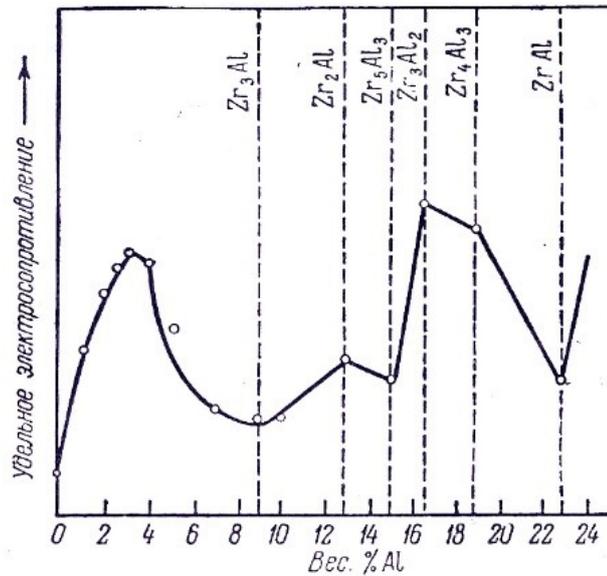


Рисунок 3.40 – Зависимость удельного электросопротивления от % Al сплавов системы Al – Zr [21]

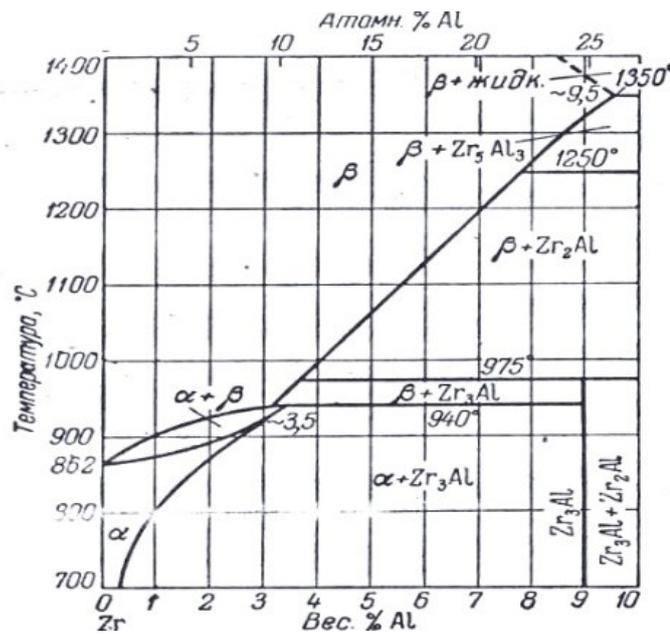


Рисунок 3.41 – Диаграмма Zr – Al [21]

Система Pt – Ag

«Первые литературные данные о системе серебро – платина относятся к 1867 г.» [80]. Томпсон и Миллер [80] в 1906 г., Деринкель [80] в 1907 г., а Н.С. Курнаков совместно с Н.А. Немиловым [58] продолжили исследования этой системы. Вероятно, их внимание привлек (недопустимый для сплавов-смесей)

максимум электросопротивления сплава с $\sim 50\%$ Ag. Авторы [80] в 1957 г. провели исследования твердости, электросопротивления и его температурного коэффициента сплавов системы Pt – Ag после различных режимов термообработки: отжиг (рисунок 3.42); закалка от $600\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 3.43); закалка от $900\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 3.44) [80]. Из представленных рисунков видно, что независимо от режима термообработки (отожженные, закаленные от разных температур (600 и $900\text{ }^\circ\text{C}$) сплавы, т.е. с разной структурой)) имеют максимум электросопротивления при $\sim 50\%$ Ag.

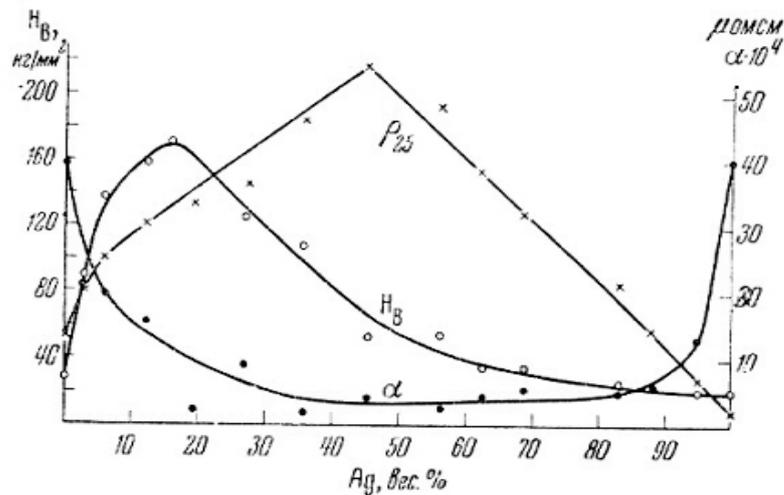


Рисунок 3.42 – Твердость, электросопротивление и его температурный коэффициент отожженных сплавов серебра с платиной [80]

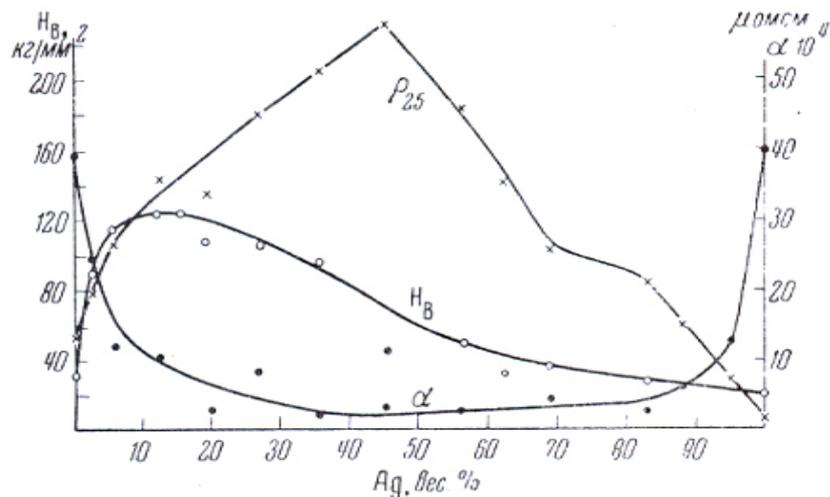


Рисунок 3.43 – Твердость, электросопротивление и его температурный коэффициент закаленных от $600\text{ }^\circ\text{C}$ сплавов серебра с платиной [80]

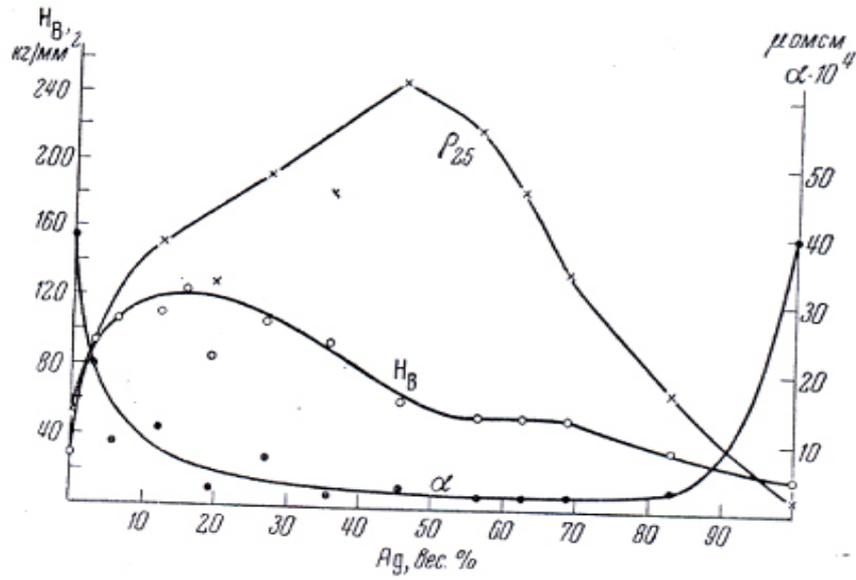


Рисунок 3.44 – Твердость, электросопротивление и его температурный коэффициент закаленных от 900 °С сплавов серебра с платиной [80]

Обратимся к диаграмме Pt – Ag (рисунок 3.45). Сплав с ~ 50 % Ag отвечает концу перитектической горизонтали [80], где K_{Δ} очевидно.

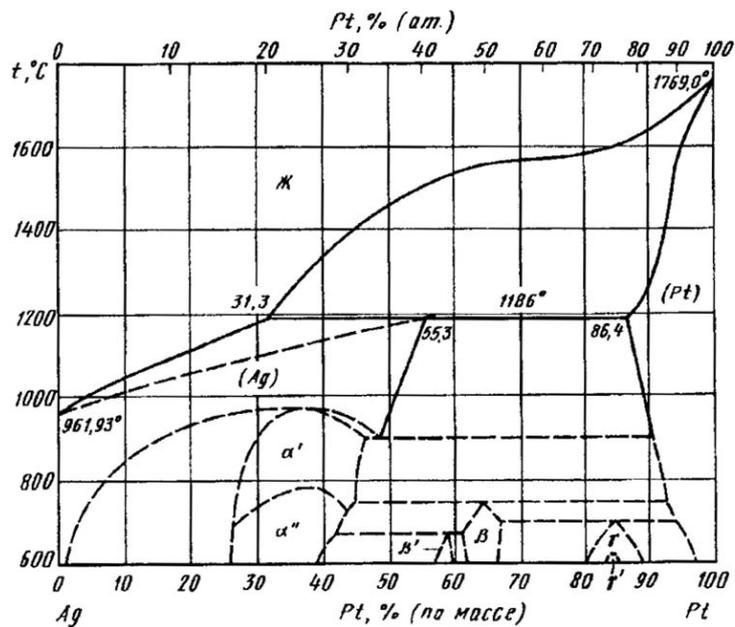


Рисунок 3.45 – Диаграмма состояния Pt – Ag [80]

Система Zn – Al

Экстремумы твердости (при 20 °С) (рисунок 3.46), образующихся по эвтектоидной реакции при ~ 280 °С сплавов-смесей с ~ 3 и ~ 20 % Al примерно отвечают концам эвтектической горизонтали при ~ 380 °С (рисунок 3.47) [51], где имеет место K_{Δ} . Рассмотрев совместно диаграмму состояния Zn – Al и кривые твердости, И.И. Корнилов пришел к выводу: «Но какую-либо строгую закономерную связь с диаграммой состояния установить по этим данным трудно» [51]. Между тем, экстремумы твердости при ~ 3 и ~ 20 % Al отвечают изменению генеалогии атомов компонентов – левее и правее концов эвтектической горизонтали при ~ 380 °С они не участвуют в эвтектической реакции, природе которой посвящена не одна монография.

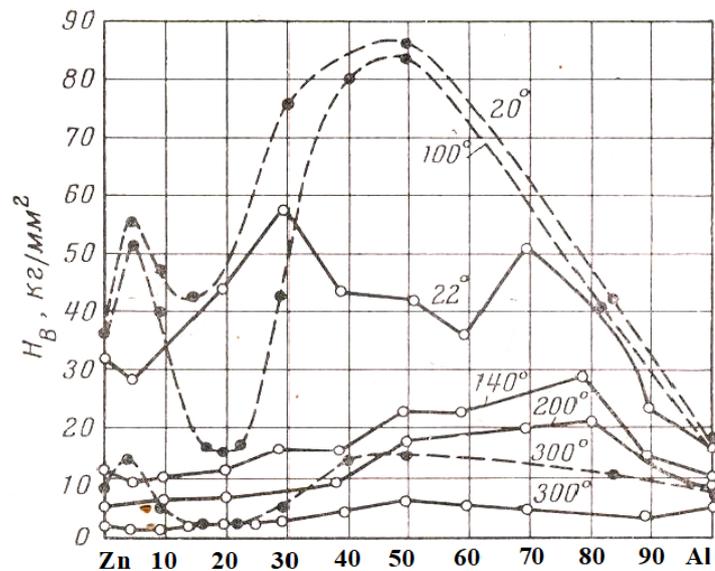


Рисунок 3.46 – Зависимость твердости от состава сплавов системы Zn – Al [51]

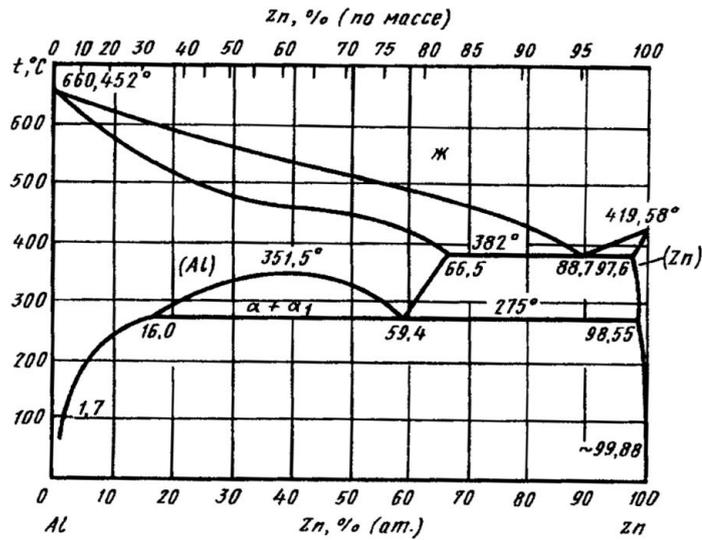


Рисунок 3.47 – Диаграмма Zn – Al [51]

Система Cd – Zn

В этой системе имеют место два экстремума твердости: максимумы при ~ 20 и ~ 80 % Cd (рисунок 3.48). Максимум при ~ 80 % Cd соответствует эвтектической точке (B), второй максимум при ~ 20 % Cd находится под изгибом ликвидуса (рисунок 3.48) [58]. В обоих случаях имеет место K_{Δ} .

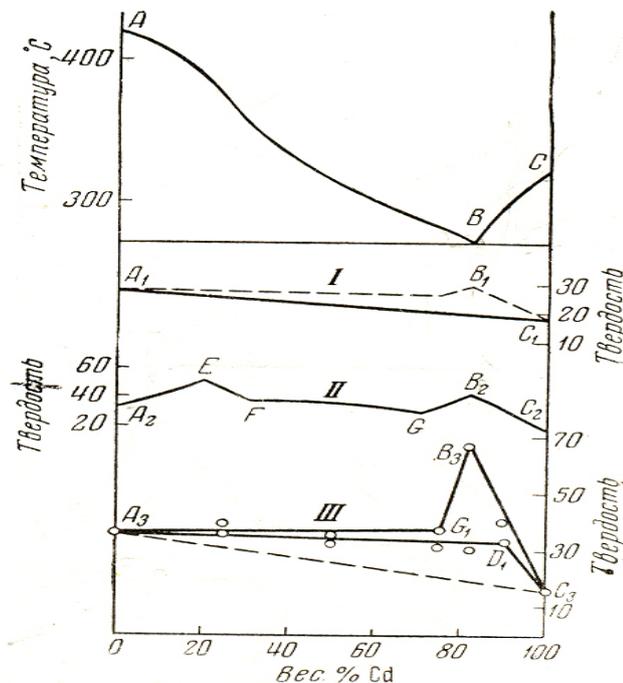


Рисунок 3.48 – Зависимость твердости от состава сплавов системы Cd – Zn (II – по данным А.В.Сапожникова) [58]

3.6 Связь жидкотекучести бинарных сплавов с качественными изменениями протяженности по температуре интервала кристаллизации (K_{Δ}) (по данным А.М. Королькова)

«В. Кондик ... влияние ширины интервала кристаллизации на жидкотекучесть считает спорным», а А.М. Корольков – «совершенно бесспорным» [52].

В подтверждение А.М. Корольков приводит 7 диаграмм состояния с 16-ю экстремумами на кривых жидкотекучесть (Ж) – состав (рисунки 3.49 – 3.51), (Схематизированно эти экстремумы Ж с частями диаграмм состояний представлены на рисунке 3.52). Шесть экстремумов совершенно нельзя связать с шириной интервала кристаллизации и с диаграммами состояний, которые даны А.М. Корольковым схематизировано (рисунок 3.49 б, рисунок 3.50 а, б, в, г, рисунок 3.51) [52].

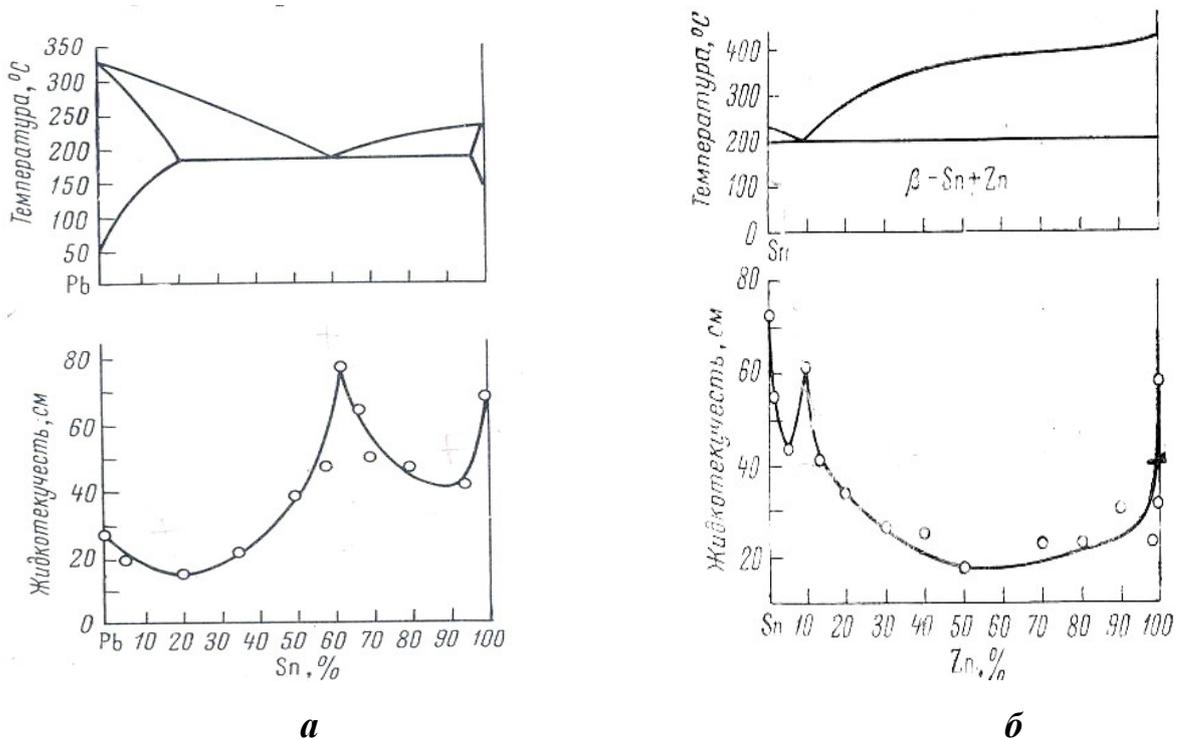
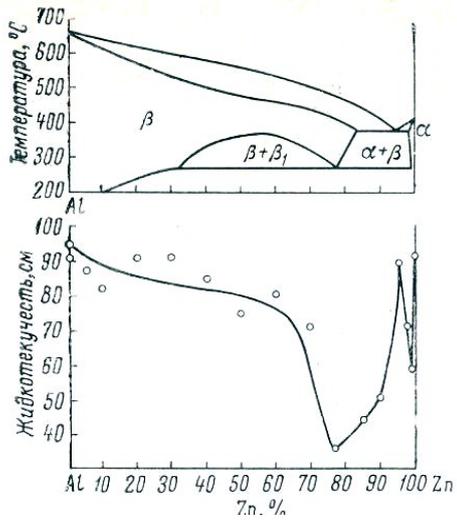
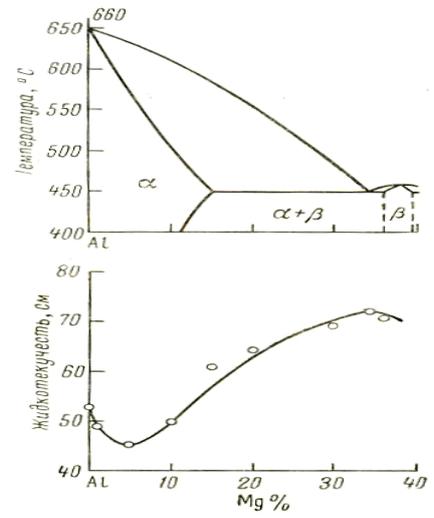


Рисунок 3.49 – Зависимость жидкотекучести сплавов Pb – Sn (а), Sn – Zn (б)

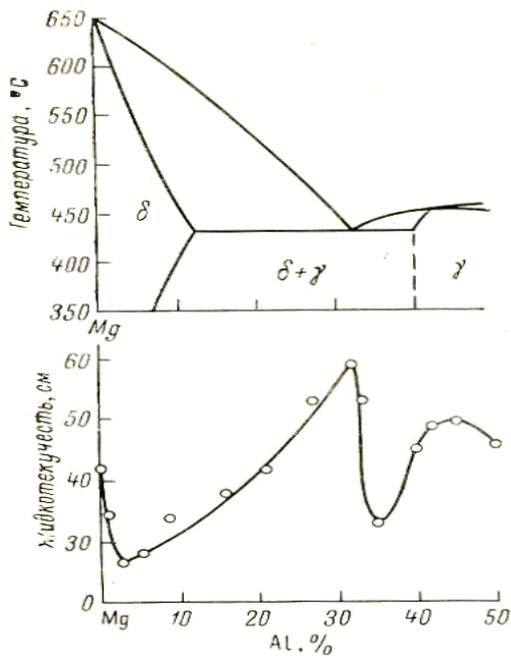
от состава [52]



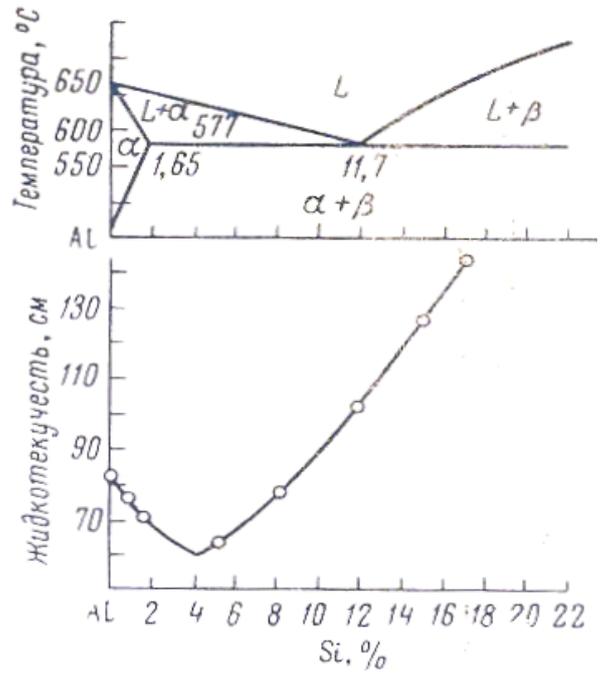
а



б



в



г

Рисунок 3.50 – Зависимость жидкотекучести сплавов Al – Zn (а), Al – Mg (б), Mg – Al (в) Al – Si (г) от состава [52]

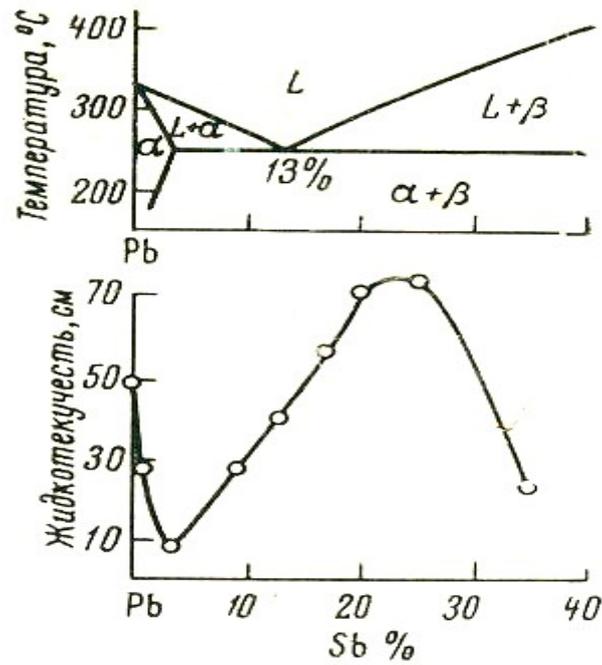


Рисунок 3. 51 – Зависимость жидкотекучести сплавов Pb – Sb от состава [52]

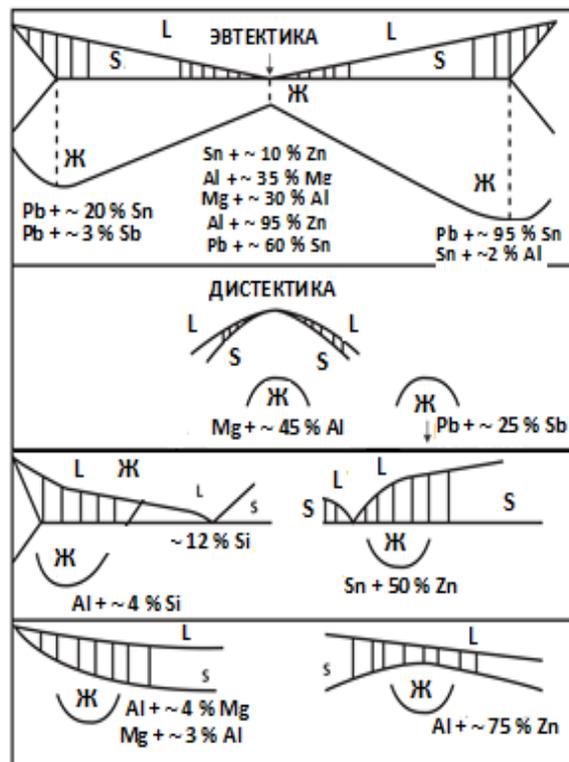


Рисунок 3.52 – Части диаграмм состояния и экстремумы жидкотекучести

Ценность экспериментальных данных А.М. Королькова в том, что они получены с использованием единой методики в одной лаборатории.

Действительно, в 5-ти случаях экстремумы жидкотекучести (Ж) связаны с эвтектической точкой (Pb + ~ 60 % Sn (рисунок 3.49 а), Sn + ~ 10 % Zn (рисунок 3.49 б), Al + ~ 95 % Zn (рисунок 3.50 а), Al + ~ 35 % Mg (рисунок 3.50 б), Mg + ~ 30 % Al (рисунок 3.50 в), в одном случае – с дистектической точкой (Mg + ~ 45 % Al) (рисунок 3.50 в), в 4-х случаях — с концом эвтектических горизонталей (Pb + ~ 20 % Sn (рисунок 3.49 а), Sn + ~ 5 % Pb (рисунок 3.49 а), Zn + ~ 2 % Al (рисунок 3.50 а), Pb + ~ 3 % Sb (рисунок 3.51) [52].

В эвтектической и дистектической точках, у концов эвтектических горизонталей имеет место качественное изменение протяженности по температуре интервалов кристаллизации (K_{Δ}).

Рассмотрим связь остальных 6-и экстремумов жидкотекучести (Ж) [52] с диаграммами состояний на основании установленного критерия K_{Δ} .

1. В «чисто» эвтектической системе Sn – Zn (рисунок 3.49 б) минимуму Ж при ~ 50 % Zn соответствует изгиб ликвидуса: он из прямолинейного становится криволинейным [73]. Поскольку солидус в такой системе является горизонталью, то при ~ 50 % Zn имеет место качественное изменение интервала кристаллизации (K_{Δ}) (рисунок 3.53) [121].

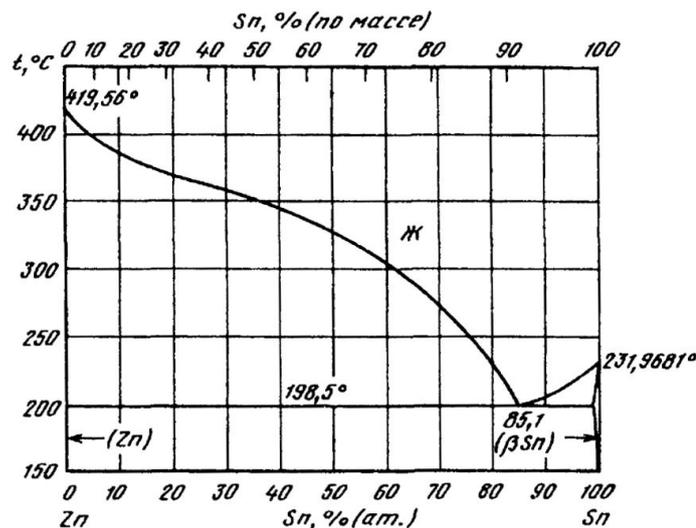


Рисунок 3.53 – Диаграмма состояния Sn – Zn [121]

2. При ~ 75 % Zn в системе Al – Zn (рисунок 3.50 а) острый минимум Ж. При этом содержании цинка солидус «необычной формы» – выпуклый в сторону

расплава (рисунок 3.54) [122]. При почти линейном ликвидусе это порождает K_{Δ} при $\sim 75\%$ Zn.

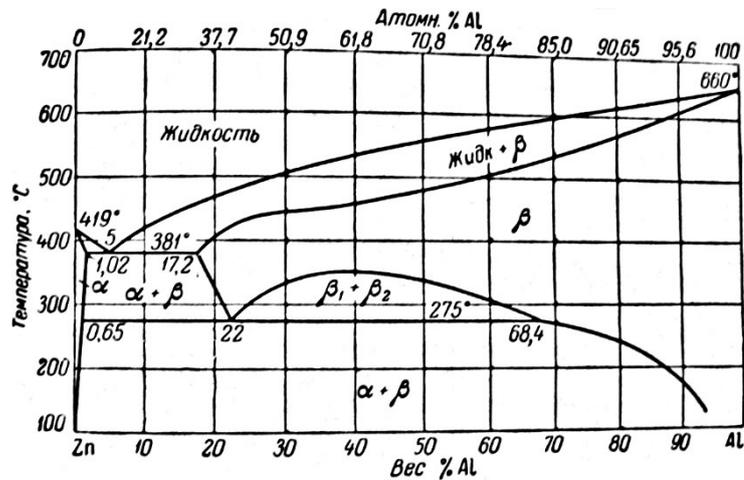


Рисунок 3.54 – Диаграмма состояния Al – Zn [122]

3. При $\sim 4\%$ Mg в системе Al – Mg минимуму жидкотекучести (Ж) (рисунок 3.50 б) отвечает K_{Δ} из-за того, что при линейном ликвидусе солидус при $\sim 4\%$ Mg имеет изгиб, превращаясь из криволинейного в прямолинейный (рисунок 3.55) [58].

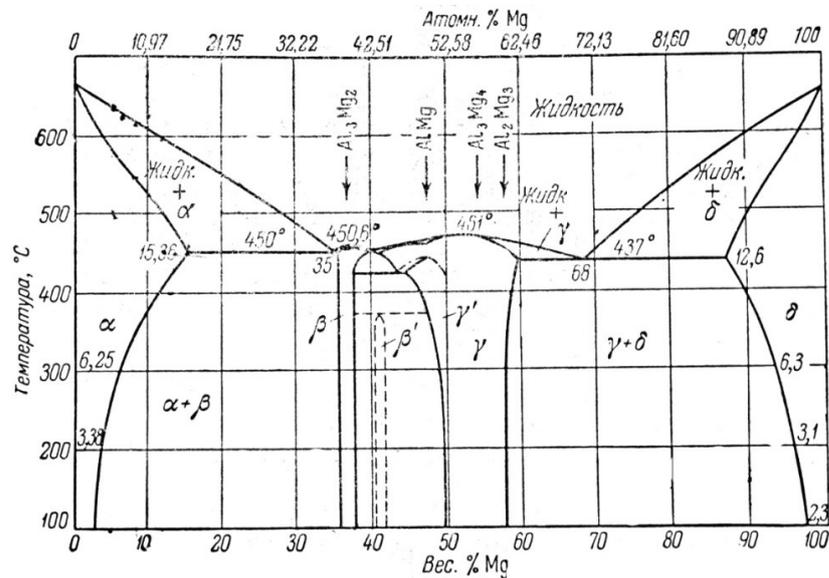


Рисунок 3.55 – Диаграмма состояния Al – Mg [58]

4. При $\sim 3\%$ Al в системе Mg – Al острому минимуму жидкотекучести (Ж) (рисунок 3.50 в) отвечает K_{Δ} , поскольку при линейном ликвидусе темп снижения температуры солидуса заметно уменьшается, когда Al $> 3\%$ (рисунок 3.55) [58].

Отметим, что в системе Al – Mg жидкотекучесть (Ж) не реагирует на максимальную ширину интервалов кристаллизации у концов эвтектических горизонталей [52] при ~ 12 % Al и ~ 15 % Mg (рисунок 3.50 б, в).

5. При ~ 4 % Si в системе Al – Si (рисунок 3.50 з) острый минимум жидкотекучести (Ж) соответствует изгибу ликвидуса (рисунок 3.56) [21], что при солидусе – эвтектической горизонтали – означает K_{Δ} .

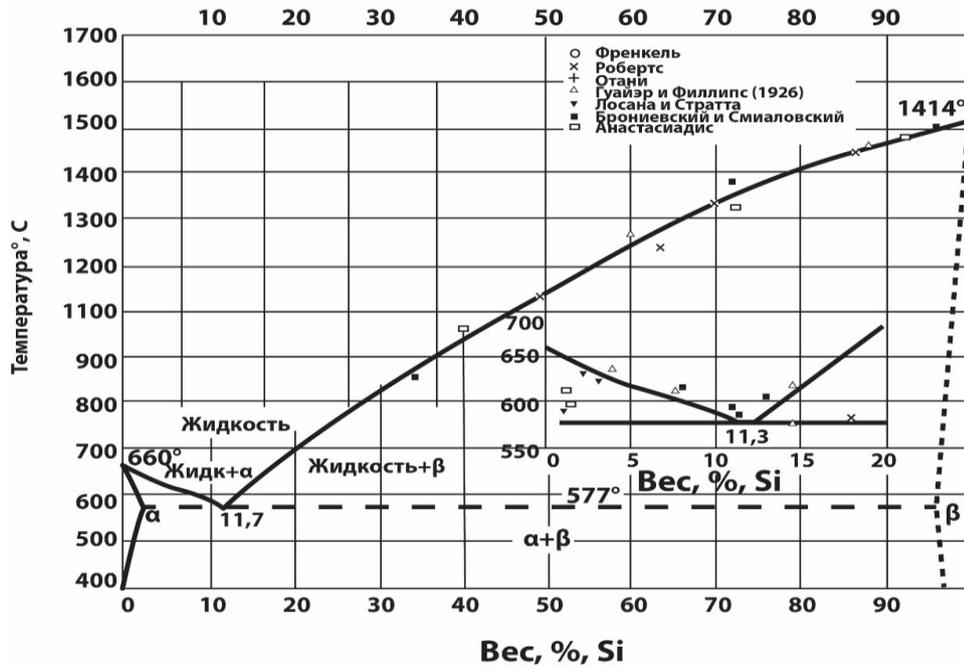


Рисунок 3.56 – Диаграмма состояния Al – Si [21]

6. При ~ 25 % Sb в системе Pb – Sb (рисунок 3.51) существенному максимуму жидкотекучести (Ж) [52] отвечает K_{Δ} , поскольку при $Sb > \sim 25\%$ ликвидус из прямолинейного превращается в криволинейный (рисунок 3.57). В эвтектической системе это означает K_{Δ} .

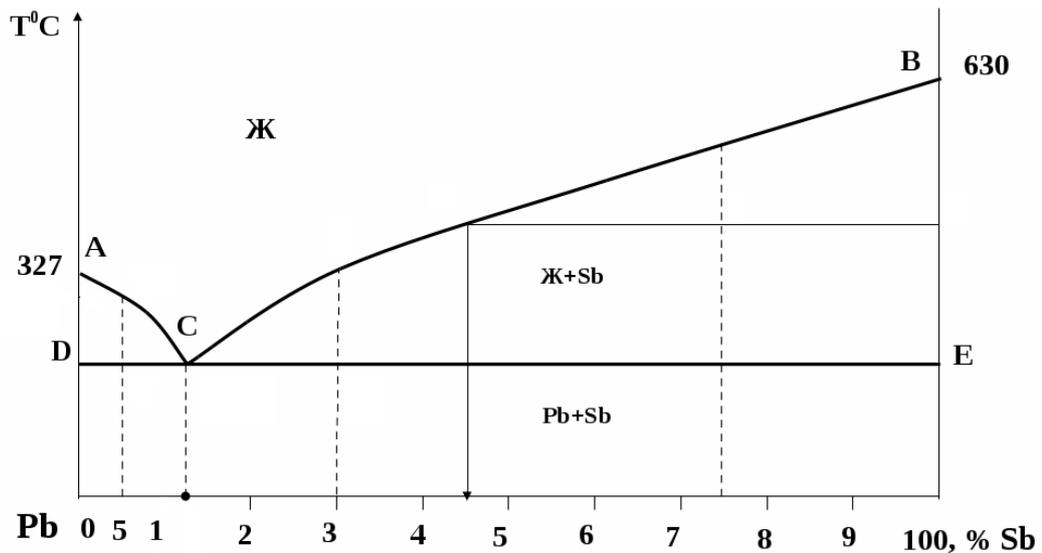


Рисунок 3.57 – Диаграмма состояния Pb – Sb

Таким образом, 10 экстремумов жидкотекучести связаны с шириной интервала кристаллизации, а с качественным изменением его протяженности по температуре (K_{Δ}) все 16, показанные в работе [52], включая эти 10 [143].

3.7 Связь неизменности линейной усадки двойных эвтектических сплавов с качественными изменениями протяженности по температуре интервала кристаллизации (по данным А.М. Королькова)

Согласно Ю.А. Нехендзи и П.Н. Будуле, «так называемая линейная усадка...показывает уменьшение линейных размеров окончательно затвердевшей отливки в процессе остывания», «объемная (жидкая) и линейная (твердая) усадка» связаны с «термическим расширением металла в жидком и твердом состояниях соответственно», «усадка при затвердевании... является только объемной; она связана с изменением объема металла при переходе его из жидкого в твердого состояния; предполагается, что этот вид усадки реализуется между температурами ликвидуса и солидуса» [52].

А.А. Бочвар и О.С. Жадаева считают, что усадка начинается в твердо-жидком состоянии, то есть «после образования сплошного кристаллического скелета» [52].

Еще раз отметим, что ценность экспериментальных данных А.М. Королькова [52] в том, что они получены в одной лаборатории, по единой

методике для семи эвтектических систем Al – Si, Sn – Al, Cd – Pb, Sn – Zn, Sn – Cd, Sn – Bi и Sn – Pb.

Для этих систем обнаружено 11 площадок на кривых состав – линейная усадка: «многочисленные измерения однозначно показывают неизменность усадки сплавов на большом участке концентраций», хотя «казалось бы, что здесь должно осуществляться изменение свойства по правилу аддитивности» (рисунок 3.58) [52].

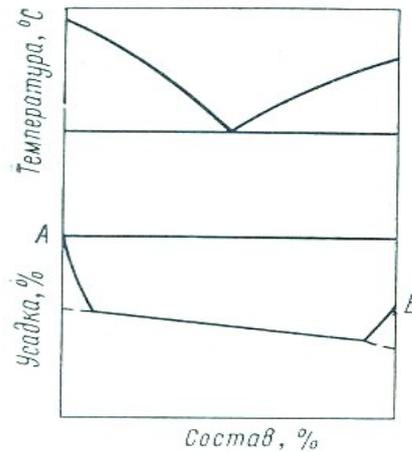


Рисунок 3.58 – Теоретическая зависимость линейной усадки сплавов от их состава [52]

Сделана попытка найти связь площадок на кривых усадки с качественными изменениями интервала кристаллизации (K_{Δ}) по мере увеличения (уменьшения) содержания второго компонента.

На рисунке 3.59 приведена схематизированная зависимость ЛУ от состава и части диаграмм состояния.

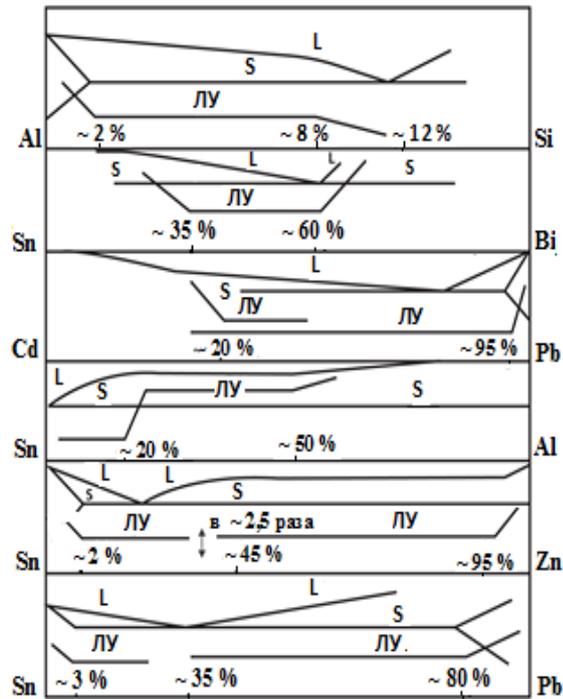


Рисунок 3.59 – Схематическое изображение кривых состав – линейная усадка и фрагментов диаграмм состояния

Система Al – Si

В системе Al – Si площадка простирается от ~ 2 до ~ 8 % Si [52] (рисунок 3.60). При ~ 2 % Si находится конец эвтектической горизонтальной, а при ~ 8 % Si изгиб ликвидуса (рисунок 3.61) [120].

Таким образом, концы площадок отвечают K_{Δ} при ~ 2 и ~ 8 % Si.

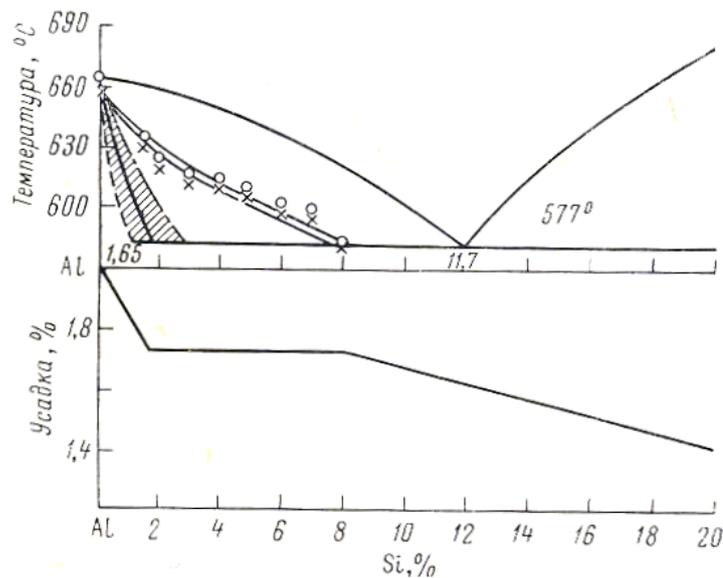


Рисунок 3.60 – Зависимость линейной усадки сплавов Al – Si от состава [52]

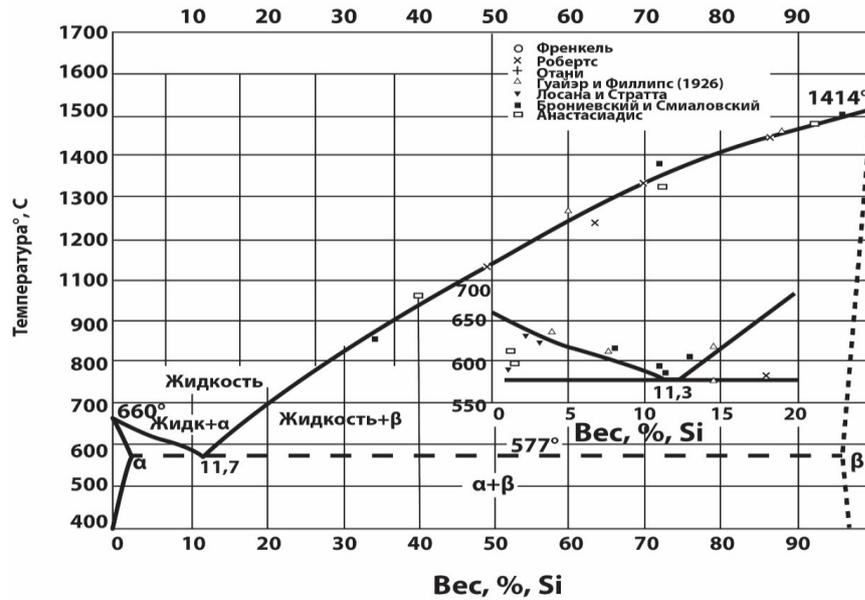


Рисунок 3.61 – Диаграмма состояния Al – Si [120]

Силумины являются сплавами мало растворяющихся друг в друге металла (Al) и неметалла (Si), которые значительно различаются по коэффициенту линейного расширения (α), температурам плавления (~ 660 и 1430 °C), электросопротивлению (Si полупроводник), типу связи и кристаллической решетке [62]. Кривая же усадки силуминов – скачки при ~ 2 и ~ 8 % Si и площадка между ~ 2 и ~ 8 % Si (рисунок 3.60) – типична для рассмотренных сплавов из металлов (Sn, Cd, Pb, Al, Zn), полупроводника (Si) и полуметалла (Bi), то есть тоже связана с K_{Δ} .

Система Sn – Bi

В этой системе площадка на кривой усадки начинается (заканчивается) у состава эвтектической точки (~ 42 % Sn) [52], где K_{Δ} очевидно (рисунок 3.62). Площадка заканчивается при ~ 65 % Sn. При этом содержании Sn, используя данные Вюршмидта [120], можно обнаружить небольшой, но отчетливый изгиб ликвидуса (рисунок 3.63). Поскольку солидус в эвтектических системах является горизонталью, то изгиб ликвидуса приводит к K_{Δ} и при ~ 65 % Sn.

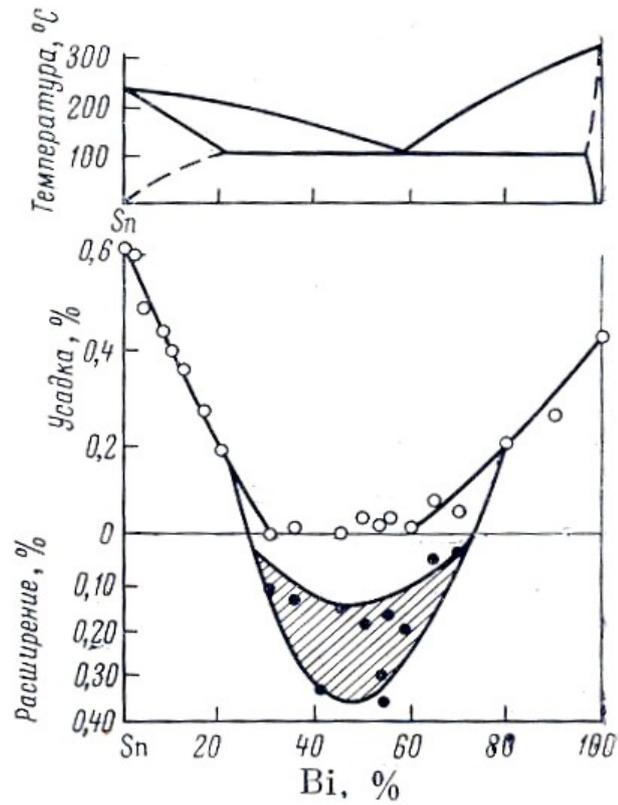


Рисунок 3.62 – Зависимость линейной усадки сплавов Sn – Bi [52]

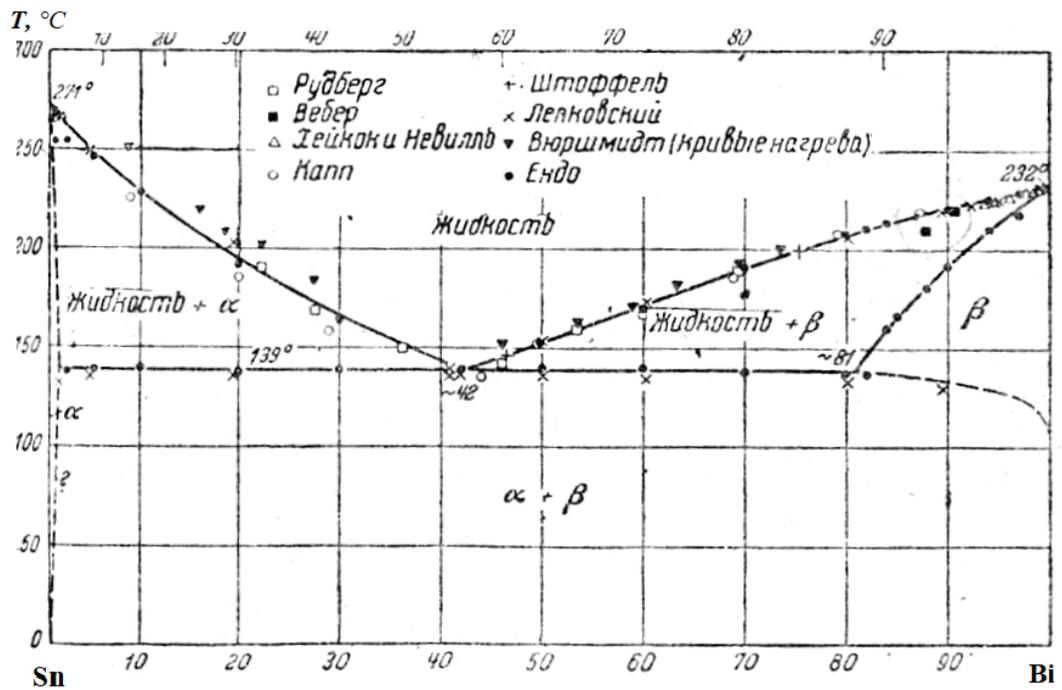


Рисунок 3.63 – Диаграмма состояния Sn – Bi [120]

Таким образом, между двумя K_{Δ} находится площадка на кривой линейной усадки сплавов из металла (Sn) и полуметалла (Bi; его электросопротивление и объем уменьшаются при плавлении [52]). Может быть, потому сплавы с $\sim 42 - 65$ % Sn имеют нулевую усадку (рисунок 3.62), хотя средний коэффициент линейного расширения в твердом состоянии (α) у Sn и Bi резко разный: $28,5$ и $14,6 \times 10^{-6}$ соответственно. (Это аномально, т.к. их температуры плавления близки – 232 и 271 °C соответственно).

Согласно критерию Линдемана [62], разница в α у Sn и Bi должна быть не в ~ 2 раза, а в $\sim 1,1$ раза). Поэтому выскажем осторожное предположение о возможном химическом (интерметаллическом) взаимодействии атомов Sn и Bi при их содержании $42 - 65$ % Sn ($\sim 57 - 77$ ат. % Sn), приводящем к нулевой усадке. (Такое взаимодействие, то есть промежуточные фазы (BiSn_2 , BiSn_3 или BiSn_7), были предметом дискуссии [120], основанной, естественно, на экспериментальных данных, которые можно по-другому интерпретировать, но не отрицать).

У сплавов системы Sn – Bi есть еще одна особенность, кроме нулевой усадки: небольшие (до ~ 3 %) добавки к олову алюминия, кадмия, свинца и цинка скачкообразно понижают усадку, но не висмут, хотя конец эвтектической горизонтали находится при ~ 20 % Bi [120].

Система Cd – Pb

Компоненты этой системы имеют близкие: температуры плавления (321 и 327 °C), значения α (38 и 33×10^{-6}) и значения экспериментальной линейной усадки ($1,1$ и $1,11$ % соответственно) [52] (рисунок 3.64).

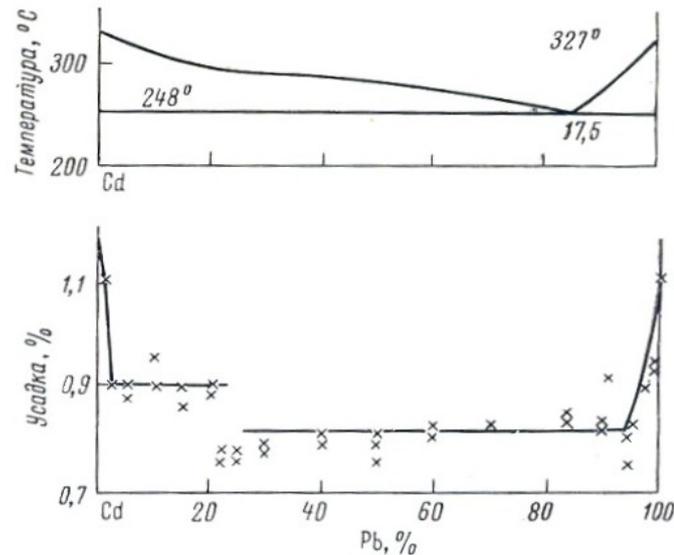


Рисунок 3.64 – Зависимость линейной усадки сплавов Cd – Pb от состава [52]

Компоненты незначительно растворимы друг в друге даже при эвтектической температуре (248 °C): ~ 3 % Cd в Pb, 0,1 – 4 % Pb в Cd (по разным данным) [120]. Поэтому почти все сплавы этой системы, находящиеся между концами эвтектической горизонтали (~ 3 % Cd, 0,1 – 4 % Pb), от 20 °C до эвтектической температуры состоят из двух близких по перечисленным параметрам фаз – почти чистых металлов (рисунок 3.64).

Поскольку, «пределы объемного расширения в твердом состоянии определяются критерием Линдемана, согласно которому при температуре плавления среднее смещение атома из положения равновесия составляет определенную долю межатомного расстояния» [62], можно предположить, что линейная усадка не должна зависеть от состава.

Данные А.М. Королькова это подтверждают: в интервалах ~ 3 – 20 % Pb и ~ 20 – 95 % Pb усадка совершенно не зависит от состава (рисунок 3.64). Но при ~ 20 % Pb имеет место скачкообразное изменение усадки [52], для чего нет никаких оснований: левее и правее ~ 20 % Pb фазовый состав почти не меняется. Это нарушение правила аддитивности – скачок усадки – соответствует изгибу ликвидуса при ~ 20 % Pb (рисунок 3.65): до ~ 20 % Pb температура ликвидуса понижается более интенсивно, чем при Pb > ~ 20 %. Поскольку в эвтектических

системах солидус является горизонталью, то изгиб ликвидуса при $\sim 20\%$ Pb означает K_{Δ} . Конец площадки при $\sim 95\%$ Pb отвечает концу эвтектической горизонтали, где K_{Δ} очевидно.

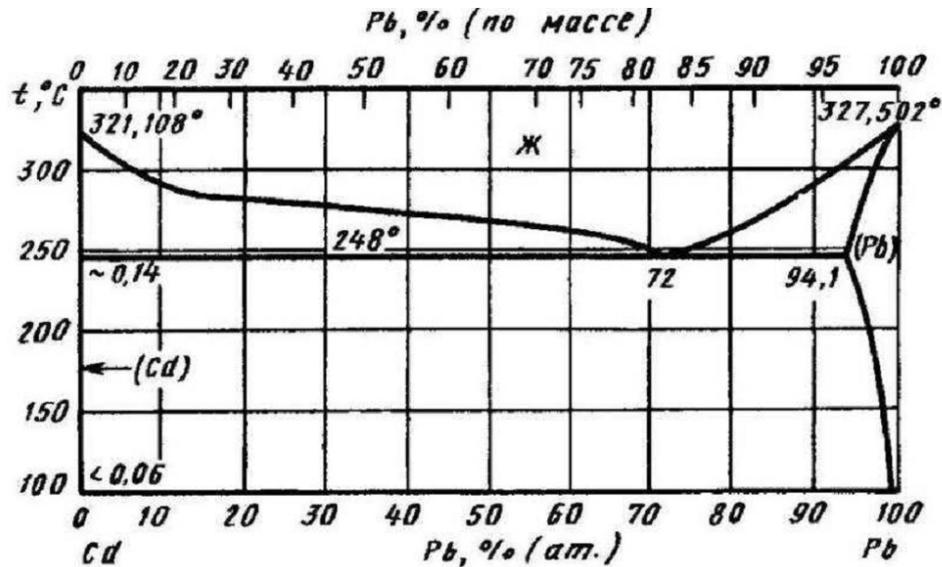


Рисунок 3.65 – Система Cd – Pb [52]

Система Al – Sn

Эта система является антиподом других систем: эвтектическая точка находится при $99,5\%$ Sn [120] (рисунок 3.66); температура плавления у Al и Sn резко разные (~ 660 и 230°C); коэффициенты линейного расширения Al и Sn одинаковы ($28,7$ и $28,5 \times 10^{-6}$, что не соответствует критерию Линдемана – у тугоплавкого металла коэффициент должен быть меньше); экспериментальная усадка у Al и Sn резко разная (рисунок 3.66) ($\sim 1,85$ и $0,63\%$ соответственно) [52].

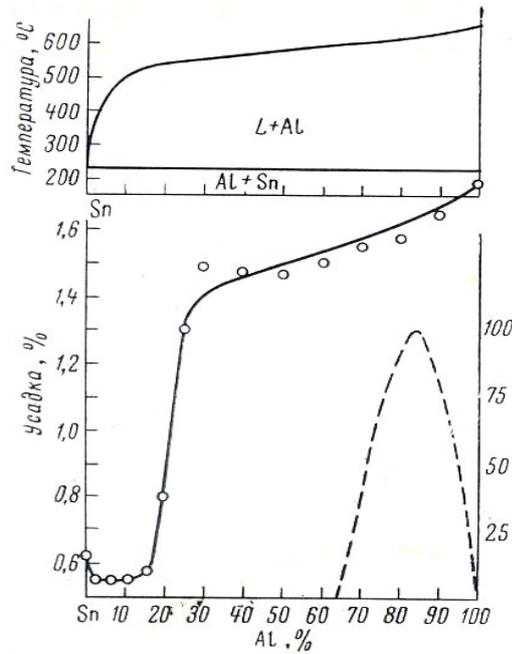


Рисунок 3.66 – Зависимость линейной усадки сплавов Sn – Al от состава [52]

Все сплавы этой системы состоят из смеси чистых кристаллов Al и Sn. В системе Sn – Al могла бы почти идеально выполняться «теоретическая зависимость линейной усадки» А.А. Бочвара и О.С. Жадаевой в виде наклонной аддитивной прямой [52]. Но у сплавов Sn – Al также две площадки на кривых состав – усадка: при Sn > ~ 80 % и при ~ 75 – 50 % Sn [52; смотри экспериментальные точки, а не кривую] (рисунок 3.66). При 80 – 75 % Sn усадка скачкообразно (в ~ 5 раз) вырастает, для чего нет оснований, т.к. фазовый состав левее и правее ~ 20 % Al качественно не изменяется.

Если внимательно, используя прозрачную линейку, рассмотреть ликвидус системы Sn – Al [120] (рисунок 3.67), то окажется, что он в интервалах ~ 20 – 50 % Sn и ~ 50 – 80 % Sn строго линейный. Небольшой изгиб ликвидуса при ~ 50 % Sn, а также начало превращения прямолинейного ликвидуса в криволинейный при Sn > 80 % (рисунок 3.67), т.е. K_{Δ} с которым можно связать площадки на кривых усадки и ее скачкообразное изменение при ~ 80 % и 50 % Sn.

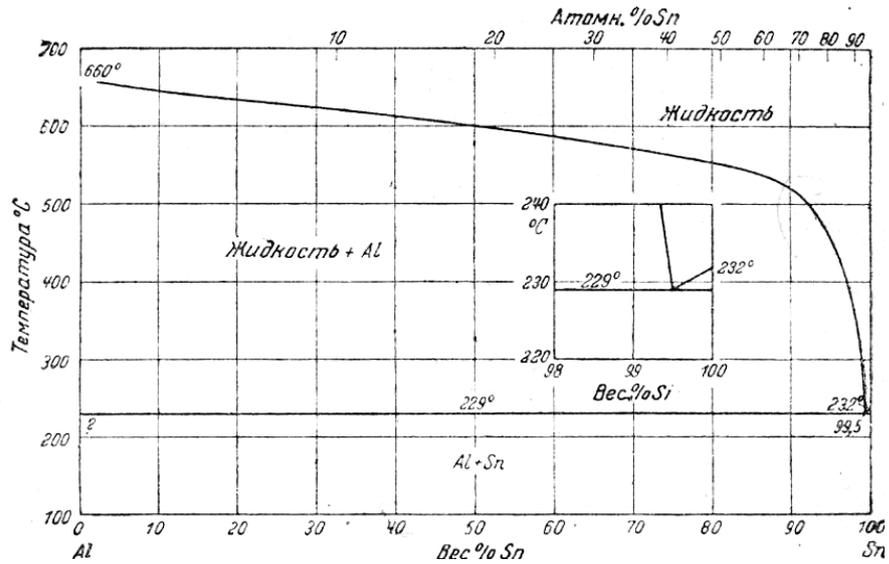


Рисунок 3.67 – Диаграмма состояния Sn – Al [120]

Система Sn – Zn

Первая площадка в системе Sn – Zn простирается от ~ 98 до ~ 55 % Sn (рисунок 3.68).

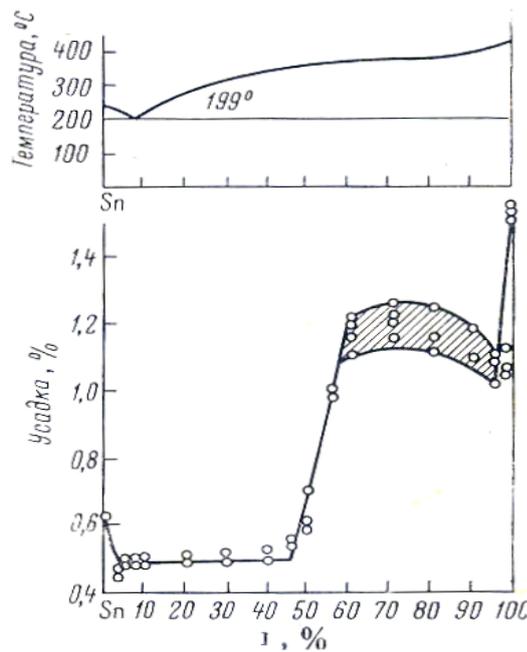


Рисунок 3.68 – Зависимость линейной усадки сплавов Sn – Zn от состава [52]

При ~ 98 % Sn находится конец эвтектической горизонтали [121], где имеет место K_{Δ} . При $\text{Sn} > \sim 55$ % ликвидус из прямолинейного превращается в

криволинейный [121] (рисунок 3.69), т.е. K_{Δ} . В интервале 60 – 50 % Sn усадка возрастает в $\sim 2,5$ раза и почти неизменна в интервале ~ 40 – 5 % Sn (рисунок 3.68). (Для того и другого нет оснований, т.к. все сплавы являются смесью почти чистых компонентов). При $Sn < 5$ % ликвидус из прямолинейного, становится криволинейным [121] (рисунок 3.69), что означает K_{Δ} .

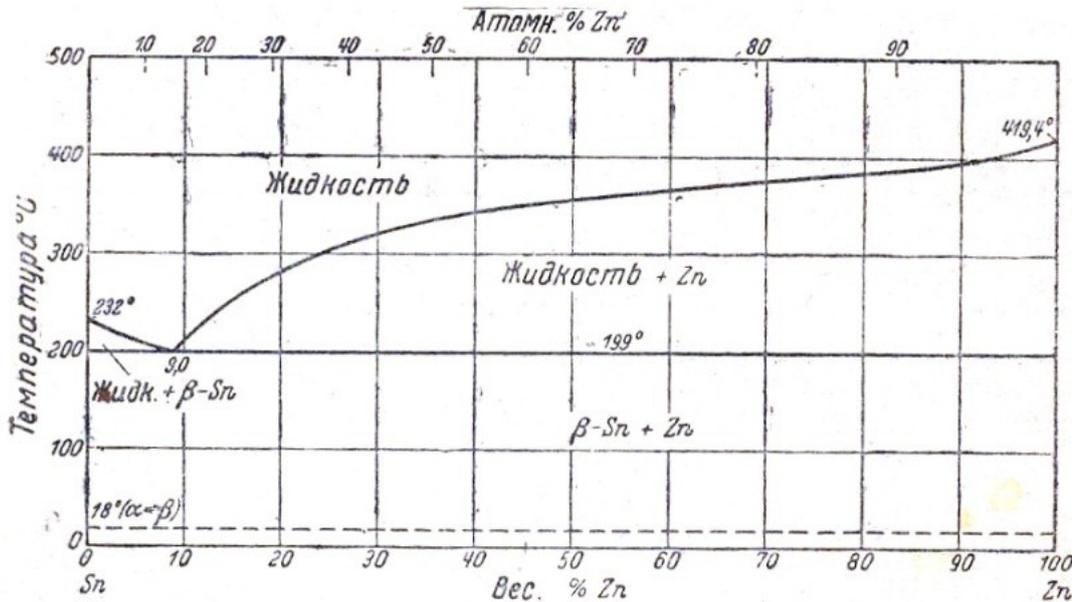


Рисунок 3.69 – Диаграмма состояния Sn – Zn [121]

Система Sn – Zn интересна тем, что концы площадок усадки находятся вблизи чистых компонентов – при ~ 98 и 5 % Sn, но в первом случае K_{Δ} обусловлено концом эвтектической горизонтали, а во втором изгибом ликвидуса (рисунок 3.68).

Система Sn – Cd

Усадка не реагирует на K_{Δ} в эвтектической точке (~ 68 % Sn) (рисунок 3.70). Площадка на кривой усадки простирается от ~ 95 до 30 % Sn, скачкообразно возрастая у концов этого интервала. При ~ 95 % Sn находится конец эвтектической горизонтали, а при $Sn < \sim 30$ % ликвидус из прямолинейного становится криволинейным (рисунок 3.71).

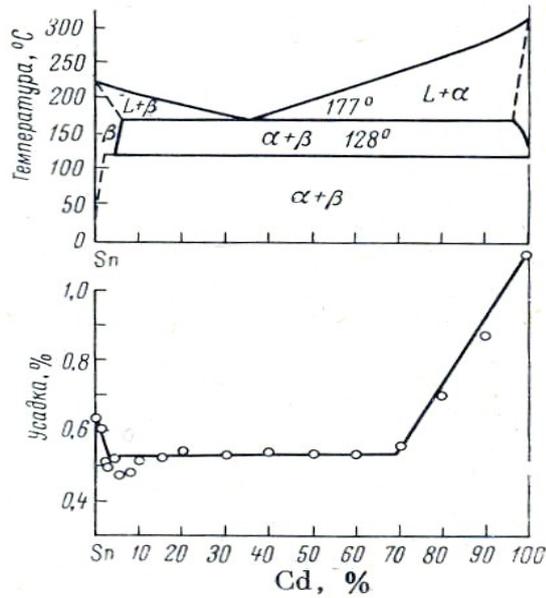


Рисунок 3.70 – Зависимость линейной усадки сплавов Sn – Cd от состава [52]

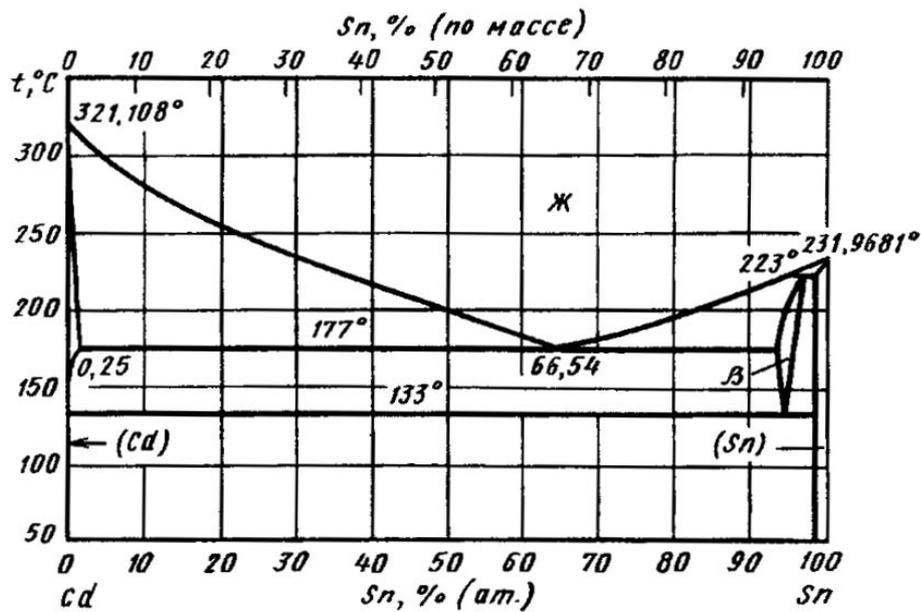


Рисунок 3.71 – Диаграмма состояния Sn – Cd [52]

У Sn и Cd заметно разные α ($28,5$ и 38×10^{-6}) и линейные усадки ($0,63$ и $1,1$ % соответственно) [52]. Эвтектическая точка (~ 68 % Sn) (рисунок 3.71) находится примерно посередине площадки на кривой усадки ($\sim 95 - 30$ % Sn). Это означает, что структура сплавов у концов площадки усадки резко разная. Поэтому для неизменности усадки у концов площадки нет очевидных оснований.

Система Sn – Pb

В этой системе три скачка усадки (рисунок 3.72), соответствующие эвтектической точке (~ 62 % Sn) и концам эвтектической горизонтали (~ 20 % Sn и ~ 97 % Sn) [52], где очевидны K_{Δ} . Между скачками находятся две площадки на кривых усадки, концы которых отвечают упомянутым K_{Δ} (рисунок 3.72, рисунок 3.73).

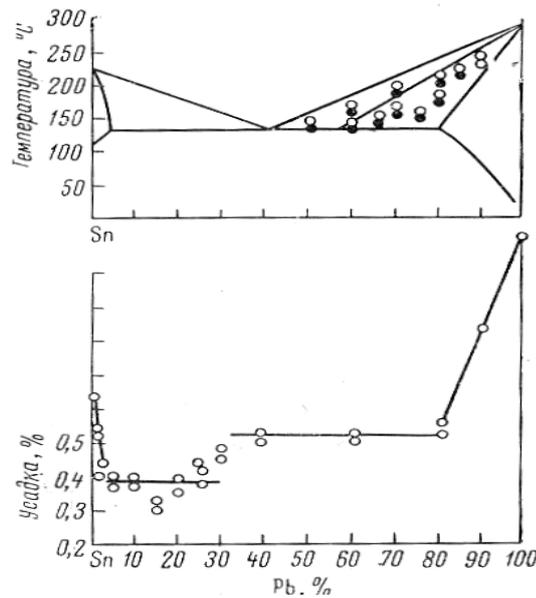


Рисунок 3.72 – Зависимость линейной усадки сплавов Sn – Pb от состава [52]

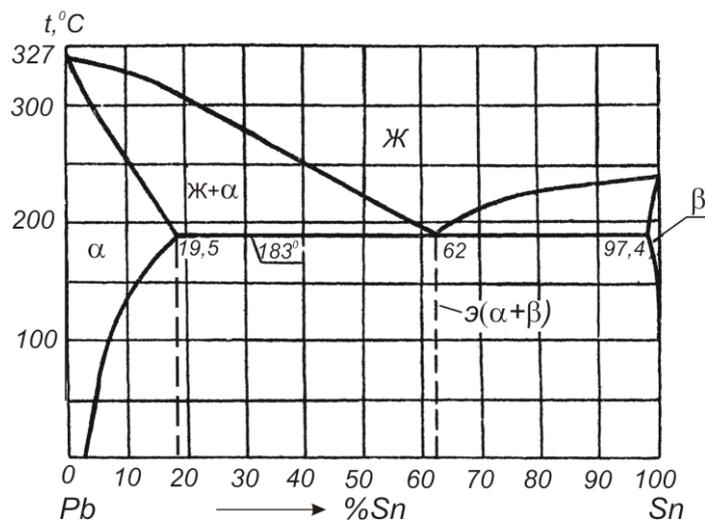


Рисунок 3.73 – Диаграмма состояния Sn – Pb [52]

3.8 О возможной природе неизменности усадки

Силумины хорошо изучены. Это позволяет сравнить площадки и скачки усадки с аномалиями других свойств.

Кремний повышает электросопротивление при 20 °С в интервале 0 – 2 % Si больше, чем в интервале 2 – 12 % Si [21], что означает изгиб кривой этого свойства при ~ 2 % Si. Отметим, что растворимость Si в Al при 20 °С меньше 0,11 %, а Al в Si «фактически отсутствует» [21].

Можно было бы ожидать иное: при увеличении доли полупроводника (Si) в сплаве-смеси, состоящей из почти чистых кристаллов Si и Al, темп роста сопротивления должен непрерывно возрастать, а он при Si > ~ 2 % резко замедляется. Резко замедляется изменение объема жидких сплавов при Si > ~ 2 % – в интервале 0 – 2 % Si оно больше, чем в интервале ~ 2 – 12 % Si [47]. Это означает изгиб кривой.

Изгиб кривой какого-либо свойства является признаком наличия промежуточной фазы. Вторым признаком является абсолютный максимум (сингулярная точка) вязкости расплава с ~ 2 Si при перегреве над ликвидусом на 120 °С [3]. Как известно, максимум вязкости «часто» имеет место «при концентрациях, соответствующих составу интерметаллического соединения» [3].

Третий признак – качественное изменение интервала кристаллизации (K_{Δ}) (при ~ 2 и 8 % Si). Он является фундаментальным для конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся фаз, «всеобъемлющей классификации которых на основе какого-либо единственного признака в настоящее время нет» [41]. «Промежуточные фазы классифицируют по разным признакам» [41].

Более убедительны, на наш взгляд, признаки наличия промежуточной фазы при ~ 8 % Si.

При ~ 8 % Si абсолютный минимум (сингулярная точка) гетеродиффузии в расплавах с 0 – 20 % Si [145].

Если исключить экспериментальную точку при $\sim 9\%$ Si, то расчет жидких (при $750\text{ }^\circ\text{C}$) силуминов с $0 - 15\%$ Si можно проводить по правилу аддитивности [108]. Точка при $\sim 9\%$ Si явно этому мешает.

Кремний в ~ 40 раз тверже алюминия, но прирост твердости, пределов текучести и прочности в интервале $0 - \sim 8\%$ Si в несколько раз выше, чем в интервале $\sim 8 - 20\%$ Si, что означает изгиб кривых этих свойств при $\sim 8\%$ Si [73, 165].

На изотермах электросопротивления в жидком ($660\text{ }^\circ\text{C}$) и твердом ($450\text{ }^\circ\text{C}$) состояниях при 8% Si абсолютные максимумы [156] магнитной восприимчивости при $500\text{ }^\circ\text{C}$ (твердое состояние) и $900\text{ }^\circ\text{C}$ (жидкое состояние), имеющие максимумы при $\sim 8\%$ Si и минимумы при $\sim 9\%$ Si [54]. Эти результаты привели к выводу: «наличие экстремальных значений изученных свойств связано с сильным взаимодействием между атомами в твердом и жидком состояниях» [54]. Этот вывод, по существу утверждает наличие признаков промежуточной фазы при $\sim 8\%$ Si. Тогда с нею можно предположительно связать резкое снижение при Si $> 8\%$ усадки, бывшей неизменной при $\sim 2 - 8\%$ Si, то есть между двумя K_Δ при ~ 2 и $\sim 8\%$ Si.

Таким образом, «неизменяемость усадки сплавов на большом участке концентраций» [52] может быть связана с «взаимодействием между атомами в твердом и жидком состояниях по типу связи в интерметаллических соединениях» [3].

Поскольку контакт между атомами компонентов эвтектических сплавов в твердом состоянии весьма ограничен (практически только по межфазным границам), а в расплавленном состоянии он может осуществляться неограниченно, то неизменность усадки «закладывается» в жидком состоянии и наследуется твердым состоянием. Но это уже касается спорного механизма кодирования и передачи информации при передаче наследственных признаков.

Отметим, что изученные А.М. Корольковым сплавы имеют разные диаграммы состояния, компоненты сплавов имеют разные: температуру плавления, усадку, плотность, электросопротивление, коэффициент линейного

расширения и вид связи атомов в кристаллической решетке, пространственное расположение атомов в ней. Но площадки на кривых усадки характерны для всех исследованных сплавов, включая неэвтектические [146, 147, 166, 167].

3.9 Связь особенностей изменения свойств двойных сплавов с компонентом-полупроводником с K_{Δ}

В системе Ge – Si (рисунок 3.74) с неограниченными твердыми растворами и сигарообразной областью жидко-твердого состояния очень резко нарушается взаимосвязь вида диаграммы состояния со свойствами (закон Курнакова): при ~ 20 ат. % Si имеют место изгибы кривых ширины запрещенной зоны E_g (рисунок 3.75), твердости (рисунок 3.76), подвижности электронов и дырок (рисунок 3.77), коэффициента линейного расширения при 200 и 500 °C (рисунок 3.78), собственного удельного сопротивления (рисунок 3.79) [48]. Эти аномалии свойств можно связать с качественным изменением интервала кристаллизации (K_{Δ}) при ~ 20 ат. % Si: кремний резко расширяет интервал кристаллизации, когда его меньше ~ 20 ат. %, при $\sim 20 - 50$ % интервал кристаллизации практически неизменен [48], что означает K_{Δ} при ~ 20 ат. % Si (рисунок 3.74).

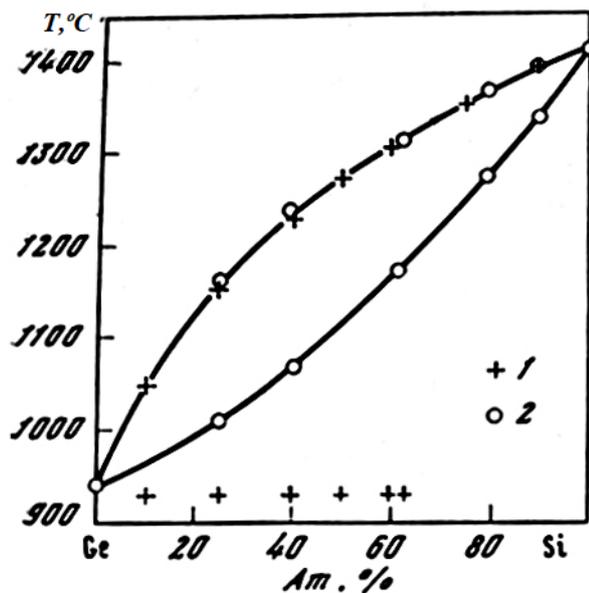


Рисунок 3.74 – Диаграмма состояния Ge – Si [48]

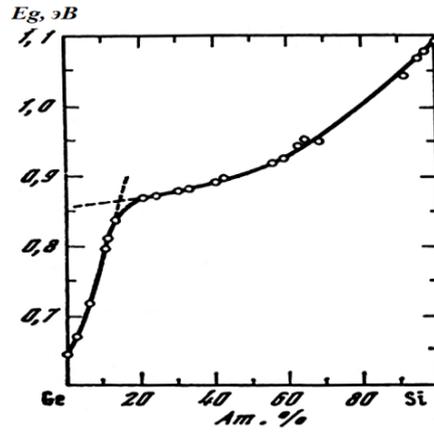


Рисунок 3.75 – Зависимость ширины запрещенной зоны E_g от состава сплавов Ge – Si [48]

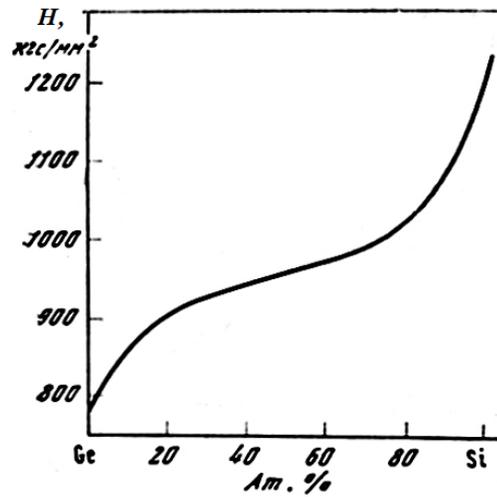


Рисунок 3.76 – Изменение микротвердости в зависимости от состава в системе Ge – Si [48]

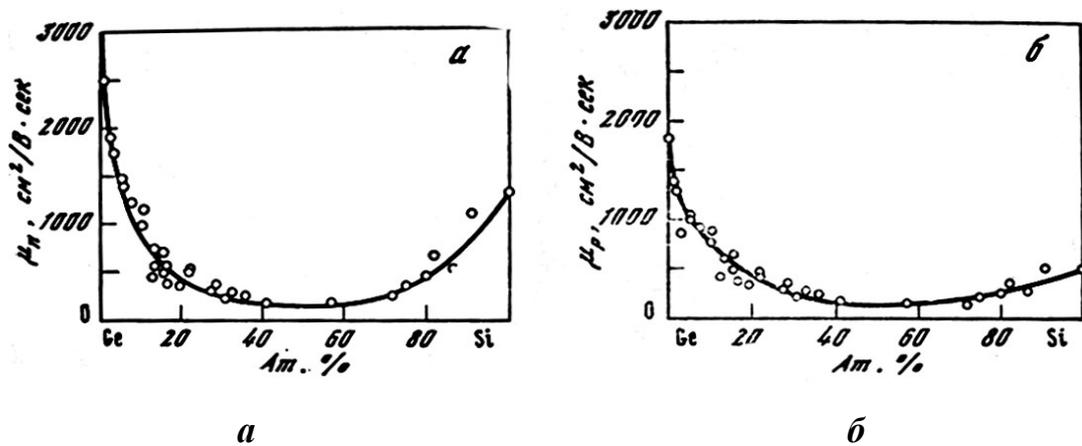


Рисунок 3.77 – Зависимость подвижности электронов μ_n (а) и дырок μ_p (б) от состава сплавов Ge – Si [48]

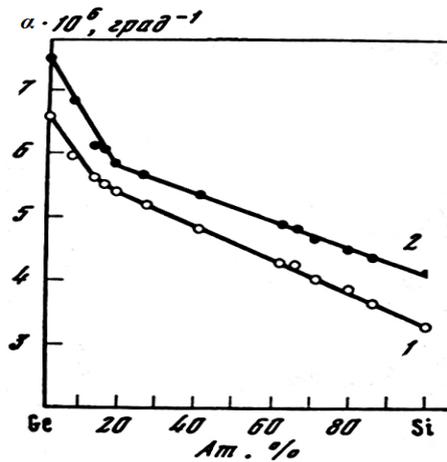


Рисунок 3.78 – Зависимость коэффициента линейного расширения при 200 (1) и 500 °C (2) от состава сплавов Ge – Si [48]

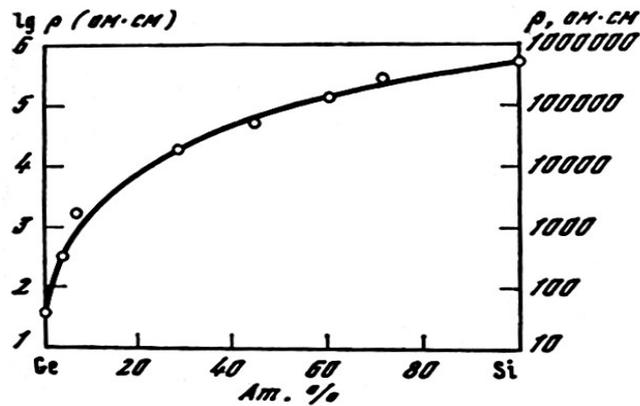


Рисунок 3.79 – Зависимость удельного сопротивления (ρ) сплавов Ge – Si от состава [48]

В системе InAs – GaP резкий изгиб кривой E_g при ~ 70 мол. % GaP отвечает началу интенсивного повышения температуры солидуса [48], что при монотонном ликвидусе означает K_Δ .

Такой же качественно ход ликвидуса и солидуса наблюдается в неограниченных твердых растворах GaSb – GaAs, следствием чего является максимум твердости при ~ 80 мол. % GaAs, когда температура солидуса начинает резко расти [48], то есть имеет место K_Δ .

Минимум E_g в этой же системе при 20 мол. % GaAs отвечает резкому изгибу ликвидуса, что при монотонном солидусе [48], означает K_Δ .

В системе HgTe – CdTe эквимольному составу отвечают изгибы кривой параметра решетки, ликвидуса и солидуса [1], что означает связь расстояний между атомами с K_{Δ} .

В системе GaSe – GaS эвтектикоподобному касанию ликвидуса и солидуса при ~ 65 мол. % GaS, то есть K_{Δ} , отвечает максимум твердости и изгиб кривой плотности [1].

В системе InSb – AlSb при ~ 40 мол. % InSb имеют место изгиб кривой E_g и K_{Δ} из-за начинающегося уменьшения интервала кристаллизации [48].

Резкий изгиб (почти под прямым углом) кривой ромбоэдрического угла при ~ 40 мол. % GeTe в системе PbSe – GeTe отвечает изгибу ликвидуса (его температура почти перестает понижаться при ~ 35 – 45 мол. % GeTe) [48], что означает K_{Δ} .

Изгиб кривой твердости при ~ 5 % Ge в системе Zn – Ge почти отвечает составу эвтектической точки (6 % Ge) [48], где K_{Δ} очевидно.

Максимум твердости двухфазной эвтектической смеси при ~ 9 ат. % Ge в системе Ti – Ge отвечает примерно концу эвтектической горизонтали [22], т.е. K_{Δ} .

В системе «простого эвтектического типа» Ge – Tl (рисунок 3.80) [22] «все сплавы обладают металлической проводимостью» [96], но при содержании Ge > 98 ат. % она скачком уменьшается примерно в тысячу раз (рисунок 3.81), что отвечает изгибу ликвидуса [22], то есть K_{Δ} .

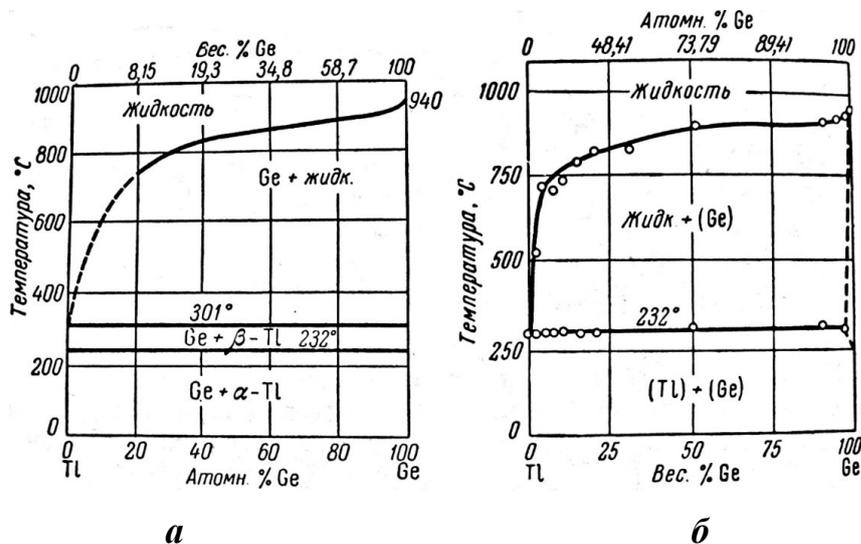


Рисунок 3.80 – Диаграммы состояния Ge – Tl (a) [22], (б) [96]

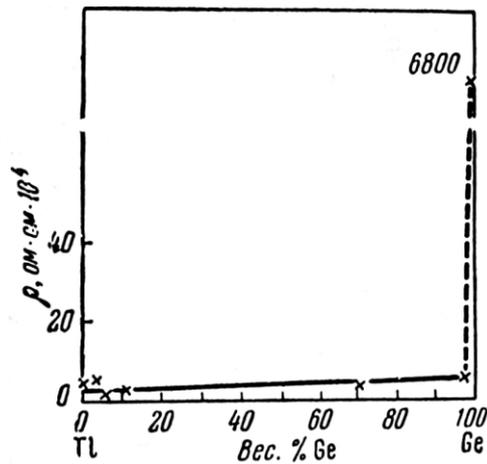


Рисунок 3.81 – Изменение электросопротивления сплавов Ge – Tl в зависимости от температуры [96]

Диаграмма плавкости системы HgTe – CdTe, «которой посвящено немало число публикаций» ... «имеет весьма тривиальный (сигарообразный) вид» (рисунок 3.82 *a*), а «кривая ширины запрещенной зоны проходит через нуль» при ~ 20 мол. % CdTe (рисунок 3.82 *б*) [84]. С учетом экспериментальной точки при ~ 20 мол. % CdTe, мимо которой проведен ликвидус, аномалия может быть связана с K_{Δ} . Отметим, что для этой системы «проблемы инверсии зон не может еще считаться окончательно решенной» [84]. Но связь этой проблемы с K_{Δ} очевидна.

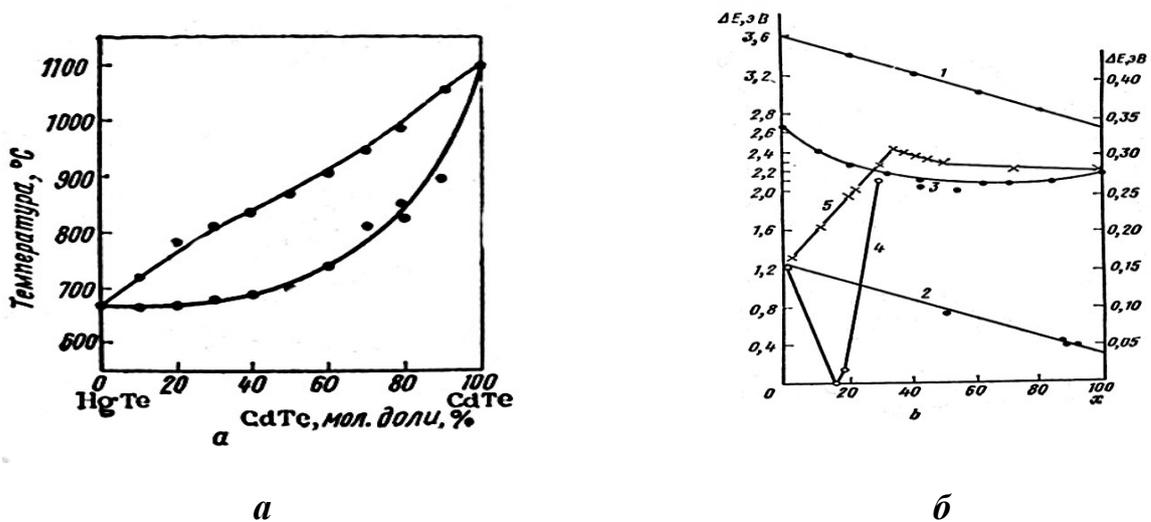


Рисунок 3.82 – Диаграмма состояния HgTe – CdTe (*a*), зависимость ширины запрещенной зоны от состава (кривая 4) (*б*) [84]

Кривые зависимости величины запрещенной зоны E_g при 77 и 300 К системы ZnTe – HgTe пересекаются в точке ~ 50 мол. % HgTe (рисунок 3.83) [84], которая соответствует изгибу ликвидуса (рисунок 3.84; см. экспериментальные точки) [84], т.е. связана с K_{Δ} . Независимость E_g может быть обусловлена промежуточной фазой эквимольного состава.

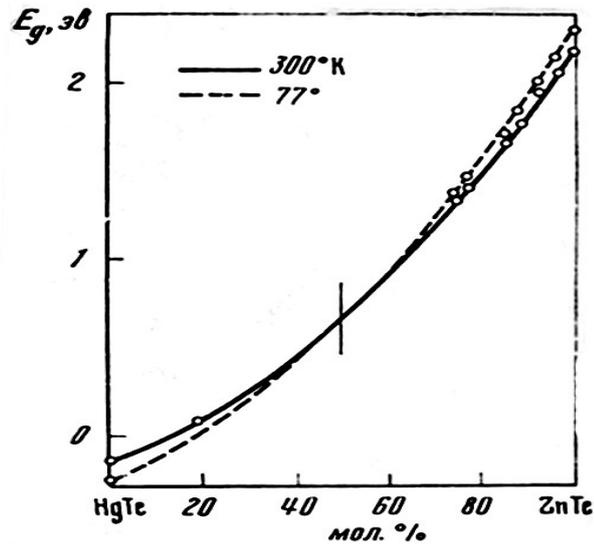


Рисунок 3.83 – Зависимость величины E_g от состава для системы ZnTe – HgTe для 77 и 300 К [84]

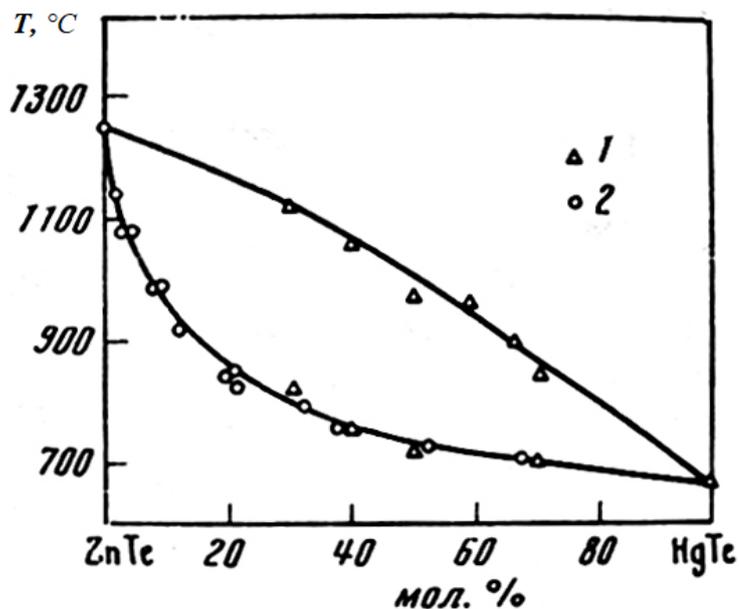


Рисунок 3.84 – Система ZnTe – HgTe [84]

Изгиб кривой зависимости параметра решетки (c) от состава (рисунок 3.85) при ~ 70 ат. % As в перитектической системе P – As отвечает изгибу ликвидуса над перитектической горизонталью (рисунок 3.86) [86; смотри экспериментальные точки], что означает K_{Δ} .

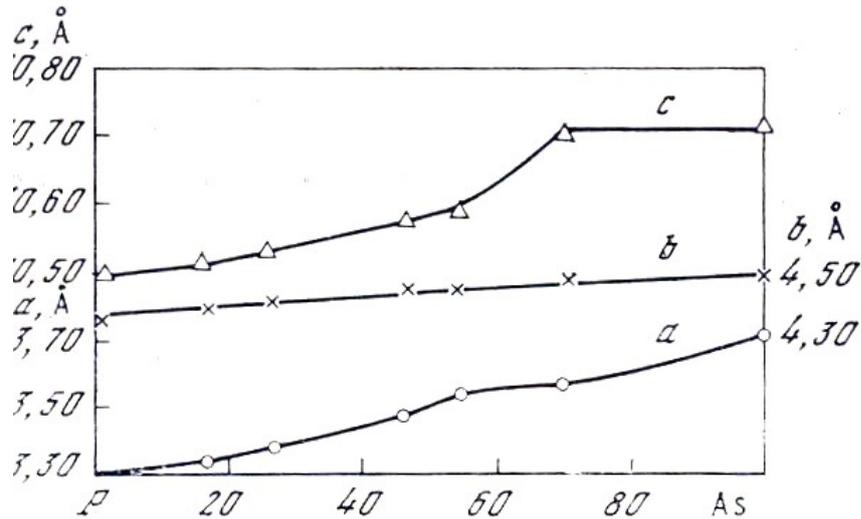


Рисунок 3.85 – Изменение параметра решетки сплавов P – As [84]

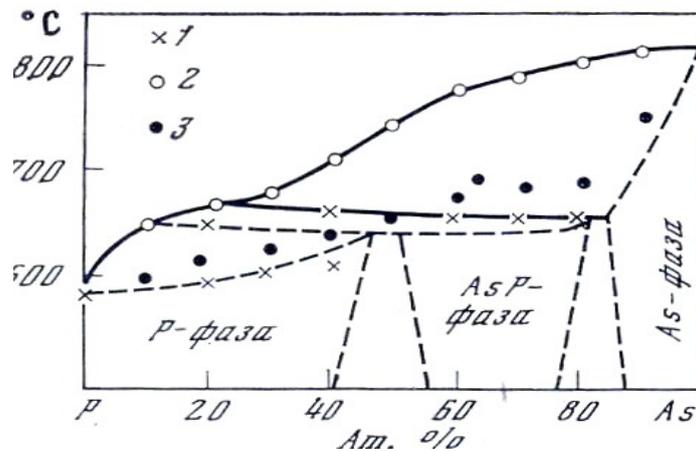


Рисунок 3.86 – Диаграмма состояния P – As [84]

Приведенные примеры не имеют отношения к металлографической структуре, т.к. наблюдаются как для твердых растворов, так и для эвтектических смесей [149]. Отметим, что K_{Δ} является фундаментальным признаком конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся промежуточных фаз.

3.10 О возможности использования диаграмм состояния (диаграмм фазового равновесия) для оценки способности к стеклообразованию (аморфизации) сплавов

«Несмотря на огромные усилия и успехи в изучении стекла, общая теория стеклообразования отсутствует до сих пор» [36].

В [20, 36] высказываются взаимоисключающие суждения о возможности использования диаграмм фазовых равновесий для прогнозирования способности к стеклообразованию.

Авторы работ [20, 36] представляют Институт общей и неорганической химии АН СССР и широко пользуются равновесными диаграммами, рисуя на их фоне концентрационные границы стеклообразования, которые буквально «привязаны» к эвтектической или дистектической точкам, имеющим одно общее свойство – нулевой интервал кристаллизации, который возрастает левее и правее них, т.е. K_{Δ} . Примером связи способности к стеклообразованию вблизи этих точек является система $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ (рисунок 3.87) [36].

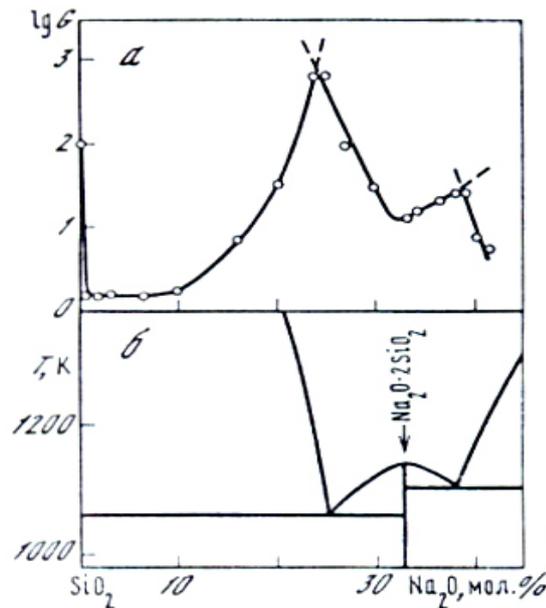


Рисунок 3.87 – Стеклообразование в системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ [36]

Примеры использования диаграмм состояния с нанесенными на них областями стеклообразования исчисляются многими десятками [20, 36].

Примечательна система Ge – S [20], в которой стеклообразование свойственно сплавам околэвтектического состава и от дистектической точки до изгиба ликвидуса (рисунок 3.88).

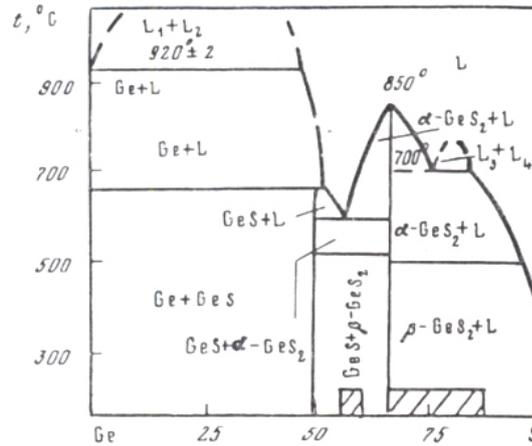


Рисунок 3.88 – Связь между диаграммой состояния и стеклообразованием в системе Ge – S [20]

В системе же GeSe – Se граница стеклообразования простирается от изгиба ликвидуса (рисунок 3.89) [20].

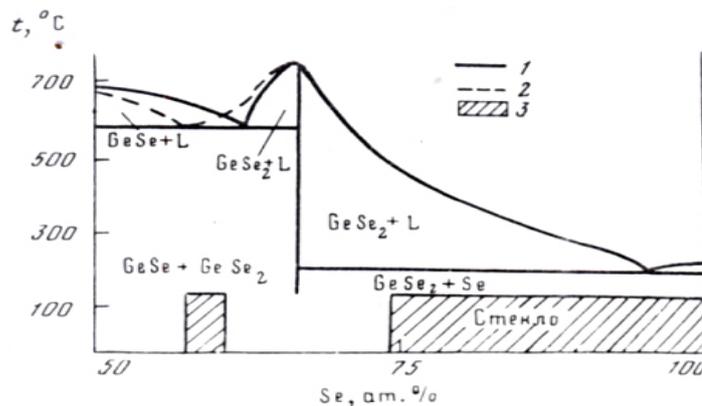


Рисунок 3.89 – Связь между диаграммой состояния и стеклообразованием в системе GeSe – Se [20]

В системе S – Se «образуются устойчивые стекла до 50 ат. % S», что примерно соответствует концу эвтектической горизонтали (рисунок 3.90) [20], где имеет место K_{Δ} , как в эвтектической и дистектической точках и у изгибов ликвидуса в эвтектических сплавах.

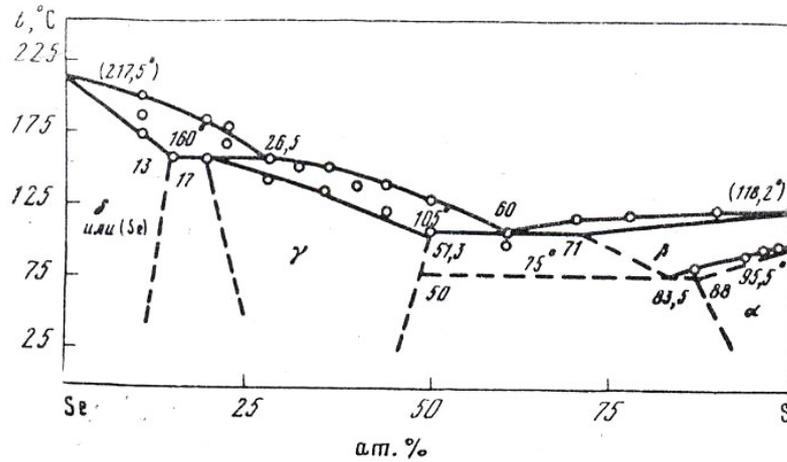


Рисунок 3.90 – Диаграмма состояния системы S – Se [20]

Таким образом, на основании установленного критерия (K_{Δ}), возможно использование равновесных диаграмм состояния для прогнозирования аморфизации очень неравновесных (быстроохлажденных) сплавов [168, 170, 172, 185].

На основании установленных в главах 1 – 3 закономерностях связи изменений физико-механических и технологических свойств сплавов с качественными изменениями интервалов кристаллизации (перекристаллизации) (K_{Δ}) предлагается внести изменения в закон Курнакова, который в нашей интерпретации звучит следующим образом: *аддитивное (линейное) изменение свойств сплавов-смесей ограничено точками на оси абсцисс, включая эвтектические и перитектические точки, где имеет место качественное изменение интервалов кристаллизации (перекристаллизации) (K_{Δ}).*

3.11 Выводы по главе 3

1. На основании разработанной системы оценки свойств по виду диаграмм состояния установлена связь особенностей изменения свойств феррито-цементитной смеси, твердых растворов (мартенсита, аустенита) и расплава со структурной наследственностью атомов железа при $\sim 0,1$, $\sim 0,5$ % С и (или) с качественными изменениями (протяженности по температуре) интервала кристаллизации (перекристаллизации) (K_{Δ}) – в точках H ($\sim 0,1$ % С), J ($\sim 0,2$ % С), B ($\sim 0,5$ % С), S ($\sim 0,8$ % С) и E ($\sim 2,0$ % С) диаграммы Fe – С. Это позволяет дать объяснение особенностям изменения свойств сталей по виду диаграммы.

2. На основании фундаментальных признаков (сингулярная точка на кривых свойство – состав, термические эффекты при ~ 620 °С, качественное изменение интервала кристаллизации) установлено наличие промежуточной фазы $\sim \text{Fe}_{42}\text{C}$ ($\sim 0,5$ % С), образующейся по перитектоидной реакции.

3. На основании разработанной системы установлена связь особенностей изменения свойств силуминов со структурной наследственностью атомов компонентов при ~ 2 , ~ 12 % Si и (или) K_{Δ} при ~ 2 , ~ 4 , ~ 8 , ~ 12 и ~ 85 % Si, из чего следует, что K_{Δ} лучше (универсальнее) детектирует аномалии свойств.

4. Установлена связь с K_{Δ} максимальной (или повышенной) пластичности с повышенной прочностью силумина, литого в землю или кокиль, или деформированного на 86 % с ~ 12 % Si, модифицированного с ~ 14 % Si; однофазной латуни с ~ 32 % Zn; равновесной с ~ 8 % Sn и неравновесной с ~ 13 % Sn двухфазных бронз; двухфазного магналия с ~ 10 % Mg; двухфазных сплавов Cu + 40 % Mn, Mg + ~ 8 % Al; однофазной бронзы с ~ 3 % Si и др.

5. Установлена связь с K_{Δ} : неизменности и скачкообразного изменения линейной усадки литых сплавов; экстремумов жидкотекучести; особенностей изменения свойств сплавов с компонентом-полупроводником; особенностей стеклообразования (аморфизации) сплавов.

6. Внесены уточнения в правила Курнакова (закон аддитивности) для сплавов-смесей, которая связывает экстремумы на кривых «свойство – состав» с K_{Δ} .

7. Связь диаграмм состояния с особенностями изменения свойств на основании разработанного критерия K_{Δ} – качественного изменения интервала кристаллизации (перекристаллизации) подтверждена более чем на пятидесяти промышленно используемых сплавах.

ГЛАВА 4 ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В ЖЕЛЕЗЕ И СТАЛЯХ ПРИ ~ 650 °С, ~ 450 °С и ~ 200 °С

4.1 Особенности изменения физико-механических свойства в железе и сталях вблизи температуры 650 °С

4.1.1 Обоснование интереса к происходящему при ~ 650 °С

Интерес обусловлен следующими примерами.

Повышение температуры, как правило, должно увеличивать пластичность и ударную вязкость (КСУ). Это не относится к железу: по данным независимых исследований температурной вязкости два острых минимума [25] при ~ 450 и 900 °С, а также максимум при ~ 650 °С (рисунок 4.1.1, кривая 1) [4]. Минимум при 900 °С соответствует $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ превращению, что позволяет хотя бы обсуждать сингулярные точки при 450 и 650 °С, как следствия превращений.

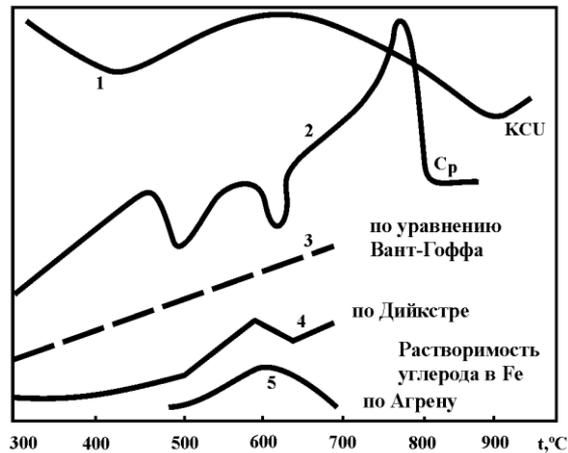


Рисунок 4.1.1 – Температурные зависимости ударной вязкости (КСУ), удельной теплоемкости (C_p) и растворимости углерода в Fe по данным разных авторов (3 – по уравнению Вант-Гоффа, 4 – по Дийкстре, 5 – по Агрени) [4]

Максимум ударной вязкости железа, на наш взгляд, не может быть объяснен, т.к. сингулярная точка может находиться, на шести кривых, по данным разных исследований, при 590 , 600 , 630 , 650 , 660 или 670 °С [25]. Можно до

бесконечности очищать железо от примесей (даже, возможно, согласно Йенсену, лишить его полиморфизма [115]) и, наконец-то, получить истинную кривую вязкости, но ценность этой кривой ничтожна, т.к. производные железа – стали – никогда не были «чистыми» от углерода, кислорода и других примесей в процессе металлургического передела [34].

Максимум вязкости может и не быть, если испытания провести при 360, 460, 580 и 760 °С [32]. Тогда делается вывод: «вязкость постепенно падает ... из-за постепенного размягчения материала» [32]. Этот вывод обусловлен, на наш взгляд, нежеланием Э. Гудремона обсуждать парадоксальную ситуацию: нет единой точки зрения о температурной зависимости вязкости самого «главного» металла – железа. Тем не менее, позиция Гудремона странна: автор предшествующей гудремоновской «энциклопедии стали», П. Обергоффер, показывает абсолютный максимум вязкости сталей при ~ 625 °С, хотя не оговаривает содержание углерода и дважды подчеркивает, что кривая «схематическая» [83].

В настоящей работе принята условная температура максимума вязкости – ~ 650 °С, т.к. она отвечает данным таблицы на с. 125, но не построенному по ней рисунку на с. 126 (600 °С) работы [96], результаты которой, на наш взгляд, дают основания для вывода о превращении в железе при ~ 650 °С, точнее – в интервале 600 – 700 °С.

Целью исследования является обоснование тезиса о связи максимума вязкости железа с превращением в нем при ~ 650 °С, которое может определять аномалии механических свойств также и производного железа – сталей. (Связь свойств железа и сталей следует, например, из следующего заключения: «наблюдающиеся в железе различные типы $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения находят свое продолжение в сплавах железа» [105]).

Максимум вязкости при ~ 650 °С связывают изменением с «теплого состояния железа» [72]. Поэтому рассмотрим кривую теплоемкости из [72] с учетом всех экспериментальных точек (рисунок 4.1.1, кр. 2) [4].

При ~ 450 °С наблюдается отчетливый максимум, а при ~ 600 °С – отчетливый минимум [4]. При ~ 650 °С имеет начало скачкообразного роста теплоемкости, в интервале температур $\sim 600 - 900$ К теплоемкость меняется на ~ 200 Дж/кгК, а в интервале $\sim 900 - 1100$ К на ~ 300 Дж/кгК. Это примерно полуторное повышение темпа роста теплоемкости означает по сути перегиб на кривой при ~ 900 К (~ 630 °С) [112]. По Тамману это является признаком превращения [32].

Упомянутые «изменения теплового состояния железа» [72], по-видимому, определяет ретроградную растворимость углерода в Fe [112] (рисунок 4.1.1, кр. 5; данные И. Агрена). Л. Дийкстра также показал, что растворимость при ~ 590 °С чуть выше, чем при ~ 640 °С [63] (рисунок 4.1.1, кр. 4) [4]. Для того и другого необходимо, чтобы «емкость» кристаллической решетки Fe для углерода при $\sim 600 - 650$ °С изменилась [4], что является признаком превращения.

Разумеется, более распространено непрерывное увеличение растворимости при повышении температуры (рисунок 4.1.1, кр. 3).

Перечислим также некоторые явления, которые не нашли безупречного, на наш взгляд, объяснения.

Р.И. Энтиным построены кривые изотермического превращения железа на 5, 10 и 50 % (рисунок 4.1.2). Они использованы в учебнике, но без обсуждения очень сложной зависимости продолжительности инкубационного периода [57].

Поскольку $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение, как и мартенситное [57], не требует концентрационных изменений, то заторможенность превращения при ~ 630 °С вряд ли поддается безупречному объяснению [4].

По-видимому, по этой причине Энтин свои собственные данные не поместил в свою монографию [57].

Особо подчеркнем: явно повышенная (в $\sim 1,5$ раза) устойчивость γ -Fe против превращения в α -Fe при 630 °С обнаруживается, когда влияние температуры изотермической выдержки исследуется тщательно – через каждые ~ 25 °С. По-видимому, Энтин ощущал аномальное поведение железа при $600 -$

650 °C [4], исследовав температуры 600, 630 и 650 °C. (В интервале 500 – 600 °C «шаг» эксперимента 50 °C, а в интервале 400 – 500 °C – 100 °C).



Рисунок 4.1.2 – Зависимость времени (τ) $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения от температуры изотермической выдержки [57]

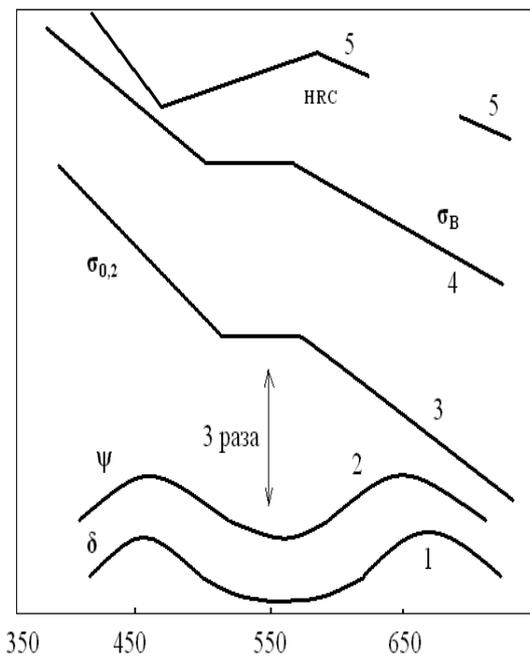
Обратимся к изотермическому превращению аустенита стали [4]. «И характеристики структуры, и свойства сталей с перлитной структурой должны очень зависеть от температуры ее образования. Но технологи как будто не замечают этого» [109]. Отметим, что эта цитата взята из работы 2006 г., а Сорби описал перлит в 1886 г.

В классической работе М. Гензамера [32, 109] показано: понижение температуры изотермического превращения стали с 0,78 % С от ~ 700 до ~ 550 °C увеличивает $\sigma_{0,2}$ в ~ 3 раза (рисунок 4.1.3 а, кр. 3), а δ имеет максимум после превращения при ~ 650 °C (рисунок 4.1.3 а, кр. 1) [4, 109]. Второй максимум δ – при ~ 425 °C, несмотря на непрерывный рост $\sigma_{0,2}$ по мере понижения температуры превращения. Качественно так же выглядит зависимости σ_B (кр. 4) и ψ (кр. 2). Эти кривые приведены «во многих монографиях и учебниках» [116]. Например, рисунки Гензамера (рисунок 4.3.1 б) приведены в [32].

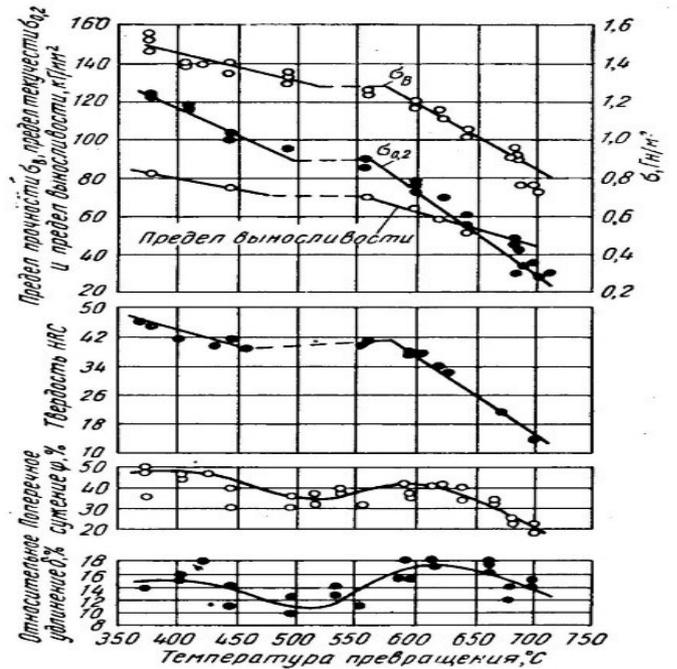
Что-то заставило авторов работы [109] вернуться к кривым Гензамера, хотя Э. Гудремон дал подробное, хотя и умозрительное, на наш взгляд, объяснение

совершенно аномальным максимумам δ и ψ после превращения при ~ 450 °С и ~ 650 °С [4, 32].

Показательно, что в работе [109] яркие максимумы δ и ψ не комментируются. Полагаем, из-за отсутствия версии их природы, а версия Гудремона, по-видимому, через чур умозрительна. По-видимому, по той же причине в монографии анализируется пластичность, а прочность даже не упоминается [32], хотя совершенно аномальный ход кривых свойств показан [4].



а



б

Рисунок 4.1.3 (а, б) – Зависимость σ_B (кр. 4), $\sigma_{0,2}$ (кр. 3), HRC (кр. 5), ψ (кр. 2) и δ (кр. 1) от температуры изотермического превращения стали с 0,78 % С [4, 109]

Разрыв кривой 5 (рисунок 4.3.1 а) обозначает отсутствие экспериментальных точек при 620 – 670 °С. Таким образом, перлит изучается более 130 лет, но «реалистической картины зарождения (причем гетерогенного) нет» [4, 109].

Поскольку экспериментально установлено, что «носителем» [115] свойств сплавов железа с углеродом, хромом, кремнием, вольфрамом и некоторыми другими металлами является чистое железо [115], то для подтверждения

превращения в нем при ~ 650 °С рассмотрены совместно свойства железа и сталей.

4.1.2 Тепловые эффекты при $\sim 600 - 650$ °С в железе и сталях у основоположников металловедения

В. Робертс-Аустен использовал для построения диаграммы Fe – C (1899 г.) сплавы трех различных способов производства. Эта первая в истории диаграмма [115], которая лежит в основе современных [4].

Для железа и сталей обнаружены не только тепловые эффекты при Ar_3 , Ar_2 и Ar_1 , но и при $\sim 600 - 650$ °С (рисунок 4.1.4; черные круги). Последние температуры он назвал водородными точками, которым соответствует «магнитные изменения» [115]. Отметим, что Робертс-Аустену некому было подражать.

Интересно, что на сплавах из слитков Бримбо тепловые эффекты были также обнаружены при ~ 650 , 420 и 210 °С (рисунок 4.1.4; смотри крестики) [4]. (Отметим, что 210 °С соответствует точки Кюри цементита, которая была открыта через ~ 15 лет [115]).

Тепловой эффект при ~ 650 °С Робертс-Аустен обозначил буквой P – единственной буквой ниже Ar_1 . Эффект при ~ 650 °С есть и у стали с $\sim 1,7$ % C (точка E диаграммы).

Вряд ли Робертс–Аустен ошибся, определив тепловые эффекты при $\sim 600 - 650$ °С – у 21 сплава с 0,02 – 4,5 % C были обнаружены такие же эффекты [4, 115] (рисунок 4.1.5).

Роозебум в 1904 г. нанес на свою диаграмму Fe – C не только эвтектическую и эвтектоидную горизонталь, но и горизонталь YZ при 600 °С [115]. Однако об этой горизонтали «не высказал ничего определенного» [4, 115].

Горизонталь при ~ 620 °С присутствует на диаграмме Аптона (1908 г.). Эффекты при ~ 600 °С он связал с карбидным превращением $Fe_3C \rightarrow Fe_2C$ [4, 115].

Первооткрыватель инструментальным методом полиморфизма железа Флорис Осмонд дважды исследовал тепловые эффекты в железе [4].

Кроме эффектов при Ar_3 и Ar_2 , в 1887 г. и 1895 г. на его кривых отчетливо видны изгибы при $\sim 670^\circ\text{C}$ (a) и $\sim 660^\circ\text{C}$ (b) (рисунок 4.1.6) [4, 177].

Таким образом, около века назад независимыми исследователями из разных стран показаны тепловые эффекты при $\sim 650^\circ\text{C}$ [4].

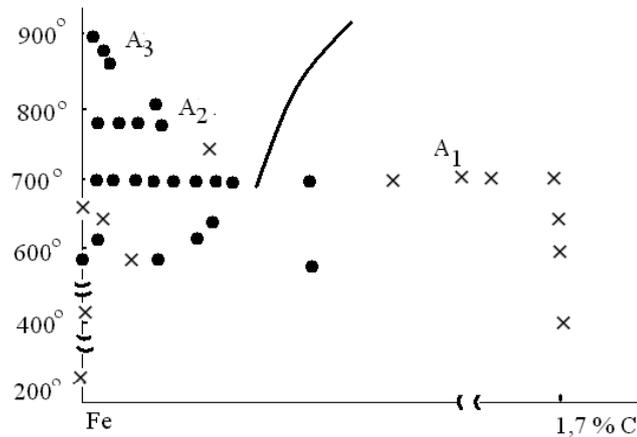


Рисунок 4.1.4 – Экспериментальные точки Робертса-Аустена для железа и сплавов Fe – C

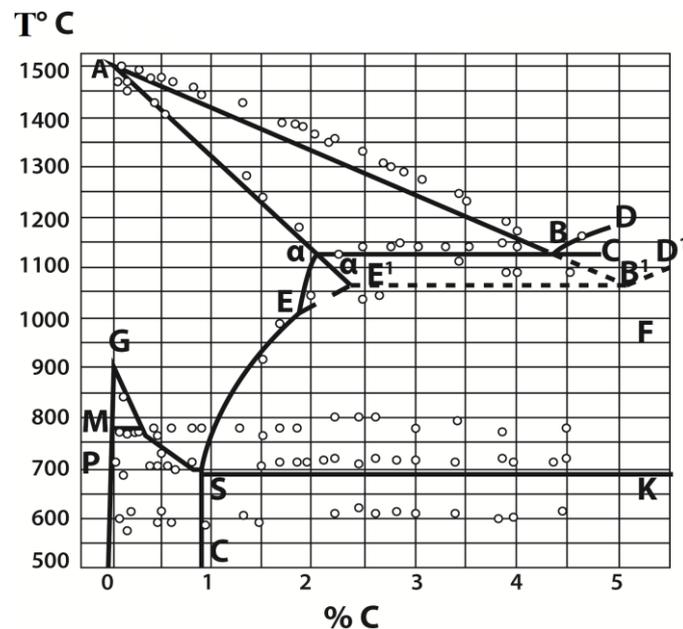


Рисунок 4.1.5 – Экспериментальные точки Карпентера и Киллинга для железа и сплавов Fe – C [4, 115]

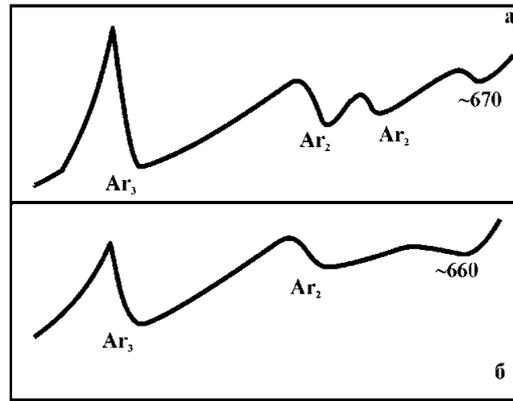


Рисунок 4.1.6 – Кривые охлаждения железа Ф. Осмонда в 1887 (а) и 1895 (б) г.г.

[4]

4.1.3 Особенности изменения физических свойств железа при ~ 650 °С

1. Б.Г. Лившиц приводит дилатограмму [62] железа, на ветви охлаждения которой четкий изгиб (рисунок 4.1.7, кр. 1). Изгиб не комментируется, в отличие от изгибов при Ac_3 и Ar_3 .

2. На дилатограмме Г. Эссера [4, 189] четыре характерных точки: при 910 – 920 °С, Ar_2 , 660, 620 и 170 °С (рисунок 4.1.7, кр. 2). Любая немонотонность дилатограммы, как общепринято, детектирует то или иное превращение. При ~ 650 °С эти немонотонности несомненны [4, 62, 179].

3. Резкое снижение намагниченности (*magnetische intensitat*) (рисунок 4.1.7, кр. 3) наступает при ~ 640 °С [4, 179]. Это позволяет предполагать магнитное превращение при ~ 650 °С.

4. В пользу предположения свидетельствуют данные Т. Берлинера по температурной зависимости термоЭДС пары Fe – Pt (рисунок 4.1.7, кр. 4), приведенные Н.Т. Гудцовым в учебнике [4, 33].

ТермоЭДС реагирует на $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ превращение (~ 900 °С), точку Кюри, а при ~ 640 °С имеет место изгиб кривой [4]. Температура изгиба одна и та же как при нагреве, так и при охлаждении. Это свидетельствует о безгистерезисности эффекта при 640 °С, т.е. о магнитной природе происхождения [35].

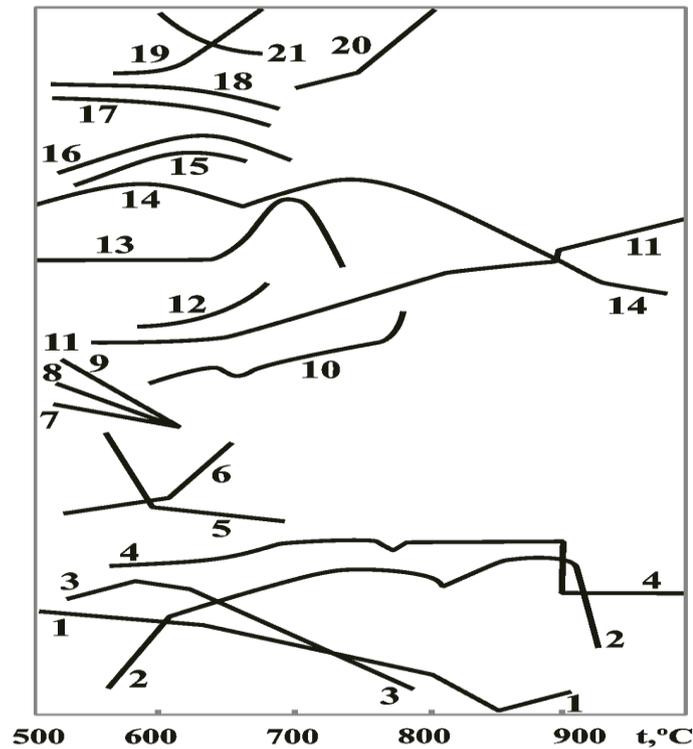


Рисунок 4.1.7 – Дилатограммы железа по Б.Г.Лившицу (1) и Г.Эссеру (2), температурные зависимости для железа намагниченности (3), термоЭДС пары Fe – Pt при нагреве и охлаждении (4), теплопроводности (5), числа Видемана-Франца (6), теплосодержания по Ф.Карберу и В.Оелсену (10), П.Обергофферу (11), температурного коэффициента электросопротивления (12), максимальной и начальной магнитной проницаемости (13), числа Лоренца (14), магнитострикции (15), коэффициента линейного расширения (16), индукции (17), коэрцитивной силы (18), коэффициента диффузии, по Смитсу (19), коэффициента диффузии, по Боргу (20). Кр. 7, 8 и 9 – температурные зависимости для чугунов с 4,08, 4,18 и 4,75 % соответственно [4]

Уверенное объяснение происходящего вряд ли возможно, поскольку, согласно [62], это вызывает затруднение в связи «с весьма приблизительной теоретической моделью ферромагнетизма d-переходных металлов и сплавов, имеющейся в настоящее время».

5. Согласно данным Хонды [60] теплопроводность железа резко понижается до 600 °С, в интервале 600 – 700 °С [4] она почти неизменна (рисунок 4.1.7, кр. 5).

В [60] это не комментируется. В последующем издании учебника [62] температурные зависимости теплопроводности исключены.

Можно предположить, что ввиду отсутствия объяснения.

6. В [62] опущена зависимость числа Видемана-Франца (отношение теплопроводности к электропроводности) для железа. Об этой зависимости в более раннем издании учебника [60] сказано так: «до 700 °С может быть принята за прямую линию» [4, 60].

На рисунке из работы [60] есть экспериментальные точки. Если по ним строить кривую, то она будет представлять два отрезка прямых, пересекающихся при 600 °С (рисунок 4.1.7, кр. 6), что свидетельствует о существенном изменении поведения электронов электро- и теплопроводности [4].

7. В [4, 60] показана значительная разница в температурной зависимости теплопроводности у разных исследователей, которая «зависит от степени чистоты железа» [4, 60].

Без всяких комментариев оставлен следующий феномен – «можно считать, что для всех сортов железа ... теплопроводности становятся равными между собой уже при 600 °С» [60]. Это является признаком того, что при 600 °С теплопроводность является имманентным свойством железа, испытывающего какое-то превращение, на которое второй влияющий фактор (примеси) не может повлиять. В [62] обсуждаемые кривые отсутствуют [4].

8. Доказательством «особого» состояния атомов железа при 650 °С является пересечение кривых теплопроводности трех чугунов 4,08 (рисунок 4.1.7, кр. 7), 4,18 (рисунок 4.1.7, кр. 8) и 4,75 % С (рисунок 4.1.7, кр. 9) в одной точке при ~ 650 °С [27]. Комментария к пересечению в [4, 27] нет.

9. На температурной зависимости теплосодержания железа отчетливый минимум (рисунок 4.1.7, кр. 10), если кривые проводить по экспериментальным точкам [4, 180].

10. На той же зависимости при ~ 650 °С криволинейный участок кривой 11 (рисунок 4.1.7, кр.11), превращается в прямолинейный [4, 83].

11. Впрочем, превращение в железе при ~ 650 °С было установлено еще в 1886 году Пионшоном: для нагрева железа выше 660 °С требуется «гораздо больше калорий» [115], чем ниже 660 °С. «Воззрения Пионшона подтвердил в том же году французский ученый Ле Шателье, изучая совсем другое явление» [115] (термоэлектродвижущую силу пар, в состав которых входило железо).

12. Выделял температуру 670 °С и А. Шульце, считавший, что магнитное превращение железа распространяется на интервал температур 720 – 783 °С, а на 50 °С ниже температуры начала магнитного превращения, т.е. при 670 °С, наблюдается ускоренный рост температурного коэффициента электросопротивления, линейно изменявшегося в интервале 600 – 670 °С [189] (рисунок 4.7, кр. 12). Так же изменяется максимальная магнитная проницаемость [12] (рисунок 4.1.7, кр. 13).

13. На температурной зависимости числа Лоренца [12] максимум при 600 °С, как и в точке Кюри, и минимум при 680 °С (рисунок 4.1.7, кр. 14) [4]. На температуру $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ превращения (900 °С) число Лоренца реагирует изгибом кривой. Характер зависимости этого числа совершенно не отвечает теории Зоммерфельда [181].

14. Максимум магнитострикции при ~ 625 °С в поле 900 эрстед [4, 12] (рисунок 4.1.7, кр. 15).

15. Максимум коэффициента линейного (α) расширения при ~ 650 °С [4, [17, 41] (рисунок 4.1.7, кр. 16).

Этот максимум для металлов является нонсенсом – металлы, если в них нет превращений, не могут так расширяться при нагреве: зависимость α должна быть монотонной, как, например, у алюминия [4, 60].

Э. Гудремон связывает максимум α с близостью температуры 650 °С к точке Кюри (770 °С). Между тем, и индукция (рисунок 4.1.7, кр. 17), и коэрцитивная сила (рисунок 4.1.7, кр. 18) в интервале 500 – 700 °С меняются мало – железо остается ферромагнетиком [4, 12].

Объяснение Гудремона, по-видимому, не устроило Б.Г. Лившица – в монографии [62] зависимость $\alpha - t$ опущена [4].

В.К. Григорович лишь констатирует максимум α [116], хотя начало скачкообразного роста теплоемкости при ~ 650 °С связывает с активизацией атомов [29], что равносильно признанию их нового качества выше 650 °С, т.е. превращению атомов железа. При температурах ниже < 650 °С они почему-то очень слабо активизируются [4].

16. Вычисления коэффициента диффузии D углерода в железе, по Зинейру и Верту, показывают линейную зависимость $D - t$. Эксперименты же Смита показывают явный изгиб кривой $D - t$ (рисунок 4.1.7, кр. 19) [124]. Следовательно, при ~ 650 °С явно меняется «пропускная» способность атомного строения железа, что может быть следствием качественного изменения его состояния [4].

Уменьшение диффузионной подвижности ниже точки Кюри в некоторых ферромагнитных материалах, включая железо, названо «магнитным эффектом» [13].

Изгиб кривой $D - t$ в точке Кюри (рисунок 4.1.7, кр. 20) железа качественно такой же, как при ~ 650 °С (рисунок 4.1.7, кр. 19), т.е. при обеих температурах наблюдается одинаковое отклонение от уравнения Аррениуса. Это делает качественно равнозначным происходящее при ~ 650 °С и ~ 770 °С [4].

Во втором случае «магнитный эффект» связан с магнитным превращением в точке Кюри, а в первом – с предполагаемым при ~ 650 °С [4].

Отметим, что оба превращения являются тепловыми, т.к. вызваны тепловыми движениями атомов, которые в точке Кюри, например, выявляются не только по потере ферромагнитных свойств, но по пику теплоемкости [4].

4.1.4 Особенности изменения свободной энергии, теплоемкости, коэффициентов линейного расширения и диффузии («магнитный эффект») в железе при ~ 650 °С

«Л. Кауфман, Е. Клогерти и Р. Вейсс вычислили термодинамическую функцию ΔF° для γ -Fe и показали, что температурам этих полиморфных переходов отвечает пересечение кривых свободных энергий α (δ) и γ -железа» [29] (рисунок 4.1.8, кр. 1). А на с. 172 В.К. Григорович приходит к выводу: «объяснение этих фазовых переходов кривыми свободных энергий ровно ничего не объясняет» [29].

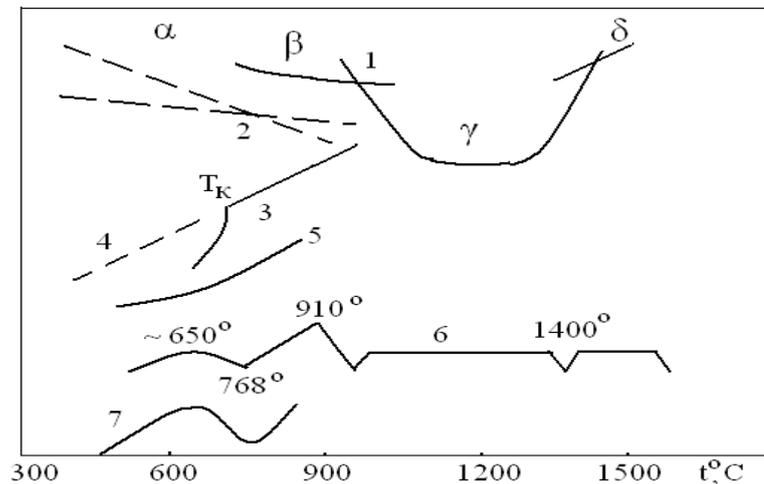


Рисунок 4.1.8 – Схематизированные температурные зависимости изменения свободной энергии ΔF (1), касательные к ним (2), изменения коэффициента диффузии D (по данным опытов (3), по уравнению Аррениуса (4), по данным Стэнли (5), термограмма железа (6), коэффициент линейного расширения железа (7)

Этот вывод основан на том, что переход γ -Fe в менее плотную δ -фазу железа сопровождается затратой тепла.

«Однако поразительно то, что такой же переход при 910 °С из ОЦК $\alpha(\beta)$ -фазы в более плотную γ -фазу происходит также с поглощением тепла» [29].

Тем не менее, В.К. Григорович приводит кривую свободной энергии железа (рисунок 4.1.8, кр. 1), на которой нельзя не заметить изгиб при 650 °С. Касательные (кр. 2) к кривой 1 показывают резкое снижение темпа уменьшения свободной энергии ΔF при ~ 650 °С.

На зависимости коэффициента диффузии D вблизи точки Кюри отчетливый изгиб [124] (рисунок 4.8, кр. 3). Он получил название «магнитного эффекта» [13], который заключается в том, «с понижением температуры вблизи точки Кюри (T_K) диффузионная подвижность уменьшается быстрее (кр. 3), чем это следует из уравнения Аррениуса» (кр. 4).

Такой же характер изменения коэффициента диффузии углерода в α -железе – по полученным химическим методом данным Стэнли (рисунок 4.1.8, кр. 5) на зависимости $D - t$ отчетливый изгиб при ~ 650 °С [124]. Его тоже можно назвать «магнитным эффектом» при 650 °С.

Несомненный изгиб термограммы (рисунок 4.1.8, кр. 6) при ~ 650 °С показан Н.А. Недумовым и В.К. Григоровичем [29]. Этот эффект менее выразителен, чем при A_2 , A_3 и A_4 , но он есть.

Тем же Н.А. Недумовым показано несомненное начало скачкообразного роста теплоемкости [29] (рисунок 4.1.9, кр. 1), что, согласно Тамману [4] является признаком превращения.

Таким образом, предположение о превращении в железе при ~ 650 °С находит четыре подтверждения только в одной монографии [29].

Практическое значение этого превращения можно усмотреть в явной аномалии – ступенчатая закалка стали 30ХНЗСМФ1,3Б при 620 °С дает выше электросопротивление и твердость, чем при 570, 650, 680 и 720 °С [93] (рисунок 4.1.9, кр. 2 и 3). Следовательно, мартенсит после ступени (10 мин или 30 мин) при 620 °С более пересыщен углеродом и легирующими, что повышает указанные характеристики твердого раствора. Поскольку в стали в $\sim 4,5$ раза больше ванадия, чем углерода, то в ней могут быть только нерастворившиеся карбиды ванадия.

Трудно предположить, что они могут раствориться в аустените при 620 °С, что сообщает большую твердость и электросопротивление его производному – мартенситу. По-видимому, при ~ 620 °С проходят в аустенитных атомах железа изменения, которые, в частности приводят к «удивительному факту» – распаду аустенита за секунды на очень контрастные по содержанию углерода фазы (феррит и Fe₃C) при 630 – 670 °С [109].

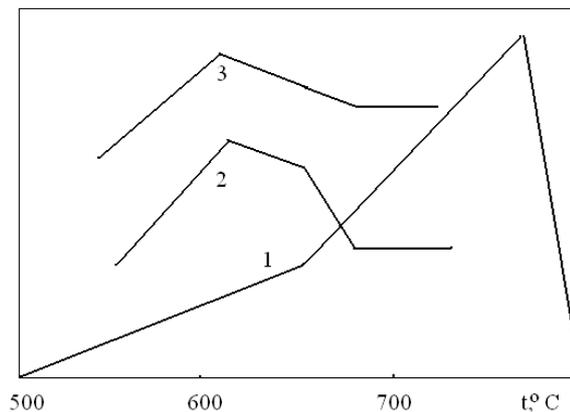


Рисунок 4.1.9 – Зависимость теплоемкости железа от температуры (1), электросопротивления (2) и твердости мартенсита (3) стали 30ХНЗСФ1,3Б от температуры отпуска

4.1.5 Хрупкость после субкритического (> ~ 650 °С) отпуска закаленных, горячее- и холоднодеформированных сталей

Снижение ударной вязкости или пластичности закаленных сталей после отпуска выше ~ 650 °С хорошо известно. Характерным для этой субкритической отпускной хрупкости является одновременное снижение прочности и (или) твердости. Отношение к этому виду хрупкости разное [4].

Э. Гудремон показал, что снижению твердости после отпуска выше 650 °С стали 43ХЗНЗ соответствует снижение ударной вязкости [32]. Этот вид хрупкости наблюдается после отпуска продолжительностью 1, 5, 20 и 40 ч [4]. При времени отпуска 1 ч хрупкость наблюдается после охлаждения как в масле, так и в печи [4].

Кривые вязкость – $\tau_{отп}$ и твердость – $\tau_{отп}$ для разных продолжительностей отпуска однотипны. Поэтому они показаны на рисунке 4.1.10 обобщенными кривыми 1 и 2. Э. Гудремон не дает комментария и даже не отмечает этот вид хрупкости [4].

Хрупкость характерна и для углеродистой стали 40 [4]. Отсутствие хоть какого-либо комментария к снижению ψ при $\tau_{отп} > 620$ °С (рисунок 4.1.10, кр. 7 – 9), вероятно, привело А.П. Гуляева к парадоксальному рисунку [35] – механические свойства стали 40 изучены до температуры отпуска ~ 620 °С (рисунок 4.1.10, кр. 7, 9), а ψ до ~ 680 °С (рисунок 4.1.10, кр. 8). Это вряд ли возможно – измерить ψ , но не определить $\sigma_{0,2}$, σ_B , δ и НВ [4].

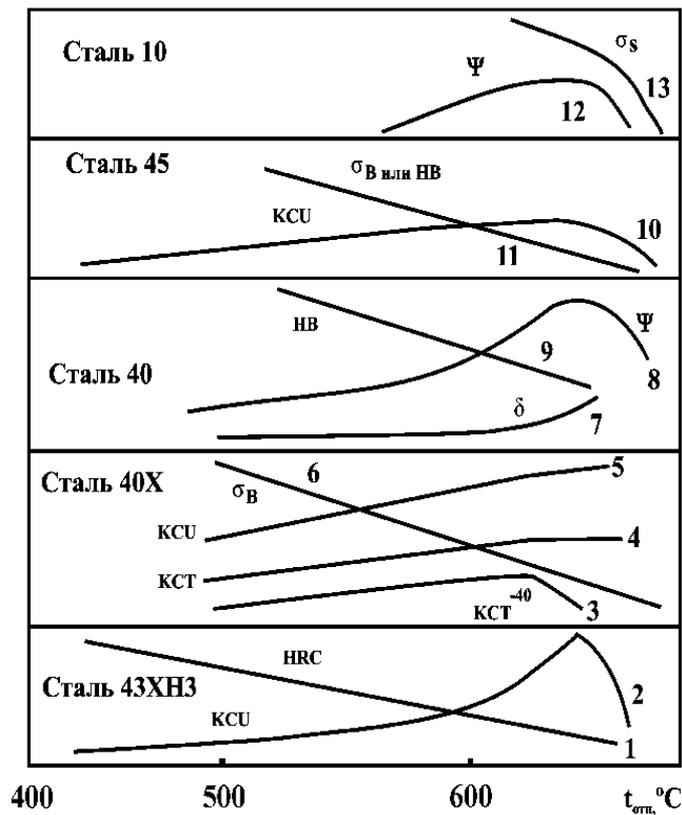


Рисунок 4.1.10 – Зависимость от температуры отпуска после закалки твердости HRC (кр. 1) и ударной вязкости (кр. 2) стали типа 43ХН3; KCT⁻⁴⁰ (кр. 3), KCT (кр. 4), KCT⁻⁴⁰ стали 40Х; δ (кр. 7), ψ (кр. 8), σ_B или $\sigma_{0,2}$, или НВ (кр. 9) стали 40; KCU (кр. 10), σ_B или НВ (кр. 11) стали 45; ψ (кр. 12) и σ_T (кр. 13) стали 10 (испытания при -196 °С) [4]

В монографии [18] снижение ударной вязкости стали 45 при $\tau_{\text{отп}} > \sim 650 \text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 4.1.10, кр. 10) связано с огрублением карбидов по границам зерен из-за растворения карбидов внутри зерен α -фазы. Но это должно увеличить σ_B и НВ из-за твердорастворимого упрочнения феррита углеродом. Но σ_B и НВ снижается непрерывно до $\tau_{\text{отп}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ [4, 81] (рисунок 4.1.10, кр. 11).

Отпуск выше $600 \text{ }^\circ\text{C}$ резко снижает и ψ , и предел текучести σ_T (испытания при $-196 \text{ }^\circ\text{C}$) стали с $0,1 \text{ } \%$ С [4, 74] (рисунок 4.1.10, кр.12, 13), что объяснено собирательной рекристаллизацией, а роль коагуляции карбидной фазы полностью исключена [4, 74]. Таким образом, одно и то же явление – охрупчивание при субкритическом отпуске – оценивается по-разному, взаимоисключаясь.

Субкритическая отпускная хрупкость стали 40Х иногда не выявляется на образцах Менаже (рисунок 4.1.10, кр. 5) и даже с трещиной (рисунок 4.10, кр. 4), но хорошо видна при испытании при $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 4.1.10, кр. 3) [4, 53].

Отличие хрупкости после отпуска при субкритических температурах $\sim 650 \text{ }^\circ\text{C}$ от обратимой и необратимой отпускной хрупкости в том, что она выявляется и при статическом и динамическом нагружении, а обратимая и необратимая – при ударном [4].

Изучено сопротивление развитию трещины (разрушающая нагрузка (P_T) при статическом изгибе стали 5Х2СМФ, содержащей по $\sim 0,85 \text{ } \%$ ванадия и молибдена. Закалка от $910 \text{ }^\circ\text{C}$ [129]. (Сталь 5Х2СМФ для штампов горячего и теплового деформирования (а/с № 1047987)) [128, 172]. Химический состав стали приведен в таблице 4.1.1.

Таблица 4.1.1 – Химический состав стали 5Х2СМФ

| Марка стали | С | Mn | Si | Cr | Mo | V |
|-------------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| 5Х2СМФ | 0,52-0,60 | 0,20-0,48 | 0,57-1,05 | 2,06-3,0 | 0,15-0,24 | 0,17-0,27 |

Сталь разработана взамен стали 5Х2СФ, повышенное количество ванадия в которой затрудняет реализовать дисперсионное твердение в полной мере при принятых в промышленности температурах закалки до 900 – 920 °С.

Может использоваться для инструмента, как горячего, так и холодного деформирования, поскольку в низкоотпущенном состоянии твердость находится в пределах HRC 58 – 62 [4].

Сталь успешно эксплуатируется на Газе и КАМАЗе. Акты производственных испытаний приведены в приложениях А и Б.

На рисунке 4.1.11 показаны средние из семи испытаний значения сопротивления развития трещины при статическом изгибе ($P_{РАЗР}$), твердость после закалки и отпуска при 600 (а), 620 (б), 640 (в), 660 (г) и 680 °С (д) [4]. Максимальное значение сопротивления развитию трещины наблюдается после отпуска при 660 °С, что позволило рекомендовать этот режим для заводов.

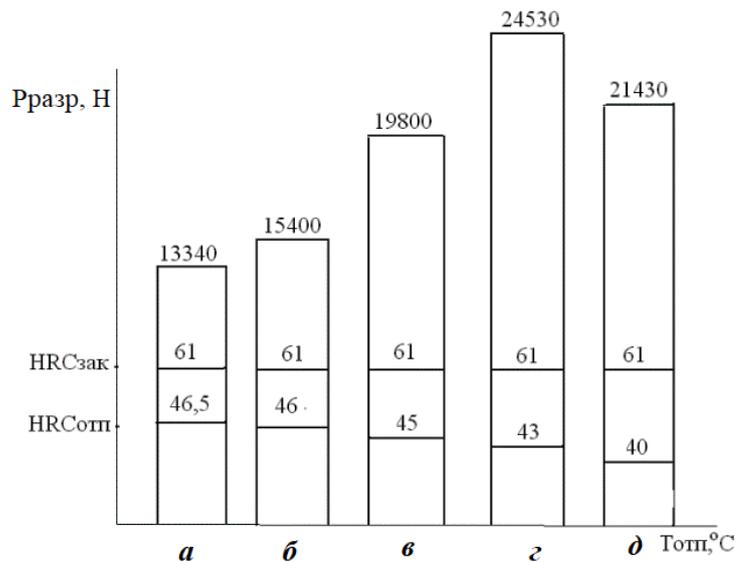


Рисунок 4.1.11 – Разрушающая нагрузка $P_{РАЗР}$, твердость после закалки от 910 °С HRC_{ЗАК} и отпуска HRC_{ОТП}. Отпуск при 600 (а), 620 (б), 640 (в), 660 (г) и 680 °С (д) стали 5Х2СМФ [4]

Хрупкость наблюдается при отпуске выше 660 °С и при статическом изгибе образцов с трещиной у стали, легированной сильными карбидообразующими элементами.

У волооченной при 20 °С стали с 0,6 % С (степень деформации 37,5 %) температуре отжига 650 °С отвечает качественно одинаковый максимум сужения [83] (рисунок 4.1.12). Этот максимум не комментируется [4] .

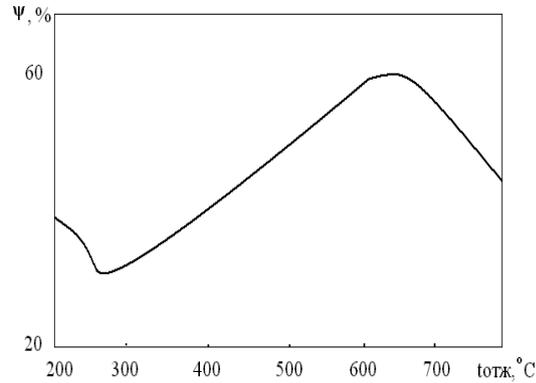


Рисунок 4.1.12 – Схематическая кривая относительного сужения волооченной при 20 °С (степень деформации 37,5 %) от температуры отжига

Для горячедеформированной стали с 0,8 % С с разной степени грубости строчечной структуры [44] при температуре нагрева 650 °С наблюдается максимум δ (рисунок 4.1.13, кр. 1) и ψ (рисунок 4.1.13, кр. 2), хотя предел текучести (рисунок 4.1.13, кр. 3) и предел прочности (рисунок 4.1.13, кр. 4) непрерывно растут [4] . Холодно- и горячедеформированная сталь имеют разный стимул к рекристаллизации при максимуме пластичности в обоих случаях после нагрева при 650 °С.

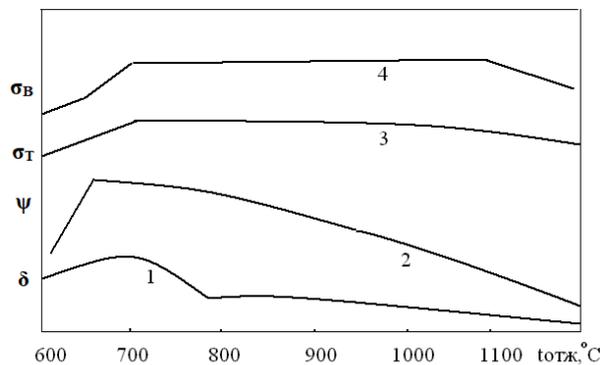


Рисунок 4.1.13 – Схема зависимости удлинения (δ) (1), сужения (ψ) (2), предела текучести (σ_T) (3) и предела прочности (σ_B) (4) горячедеформированной стали с 0,8 % С от температуры отжига (t нагр)

4.1.6 Особенности механического поведения железа и стали как метод выявления превращений

Для обоснования превращения в железе и сталях обратимся к суждениям Е.М. Савицкого и И.И. Корнилова: «Н.С. Курнаков писал ... именно механические свойства призваны служить чувствительными показателями для характеристик самых тонких изменений твердых тел при физико-химических превращениях» [96].

Поэтому обратимся к зависимостям механических свойств железа, поскольку «носитель тепловой хрупкости железных сплавов – чистое железо» [61].

М.Г. Лозинский также отмечал, что изменение «горячей твердости» карбонильного железа и сталей с 0,03, 0,17, 0,25, 0,52, 1,0 и 1,5 % С «в общем имеют одинаковый характер» [4, 64] (рисунок 4.1.14).

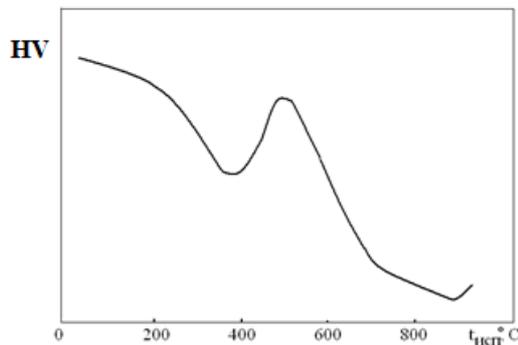


Рисунок 4.1.14 – Схема температурной зависимости твердости карбонильного технического железа и сталей с 0,17, 0,25, 0,5, 1,0 и 1,5 % С

То же – с «горячей» прочностью сталей с 0,1, 0,26, 0,50, 0,76, 0,98, 1,19 % С [4, 64] (рисунок 4.1.15).

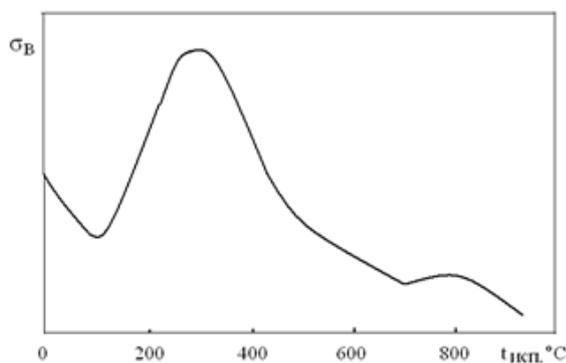


Рисунок 4.1.15 – Схематическая температурная зависимость предела прочности σ_B сталей с 0,1, 0,26, 0,5, 0,76, 0,98 и 1,19 % С

Интересно заключение М.Г. Лозинского «На использовании зависимости твердости от температуры может быть основан метод определения температур фазовых превращений» [64]. Это заключение сделано на основании минимума твердости при 900 °С, когда $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ превращение бесспорно (рисунок 4.1.14). Но почему-то этот метод М.Г. Лозинский не использовал для объяснения аномалий свойств при других температурах, в том числе железа. Между тем, σ_B реагирует максимумом на точку Кюри [64], т.е. на магнитное превращение.

Твердость карбонильного железа в интервале 550 – 650 °С снижается на 20 кг/мм² (200 МПа), а в интервале 650 – 750 °С – на 7 кг/мм² (70 МПа) [64]. Это примерно трехкратное снижение темпа уменьшения твердости выше 650 °С означает изгиб кривой при 650 °С, что является признаком предвыделения карбидной фазы.

Подобное снижение темпа уменьшения твердости наблюдается выше температур полиморфного превращения у кобальта (~ 470 °С), лантана (~ 600 °С) и церия (~ 450 °С) [64]. Изгибы кривых твердости вблизи температур полиморфного превращения циркония и титана отмечены в [64]. Изгибы качественно такие же, как у железа при 650 °С.

Исходя из этих соображений рассмотрим качественно одинаковые температурные зависимости твердости (HV) и теплопроводности (λ) железа (при

550 – 750 °С) [4, 64], полиморфных металлов кобальта, лантана, церия [4, 64], а также вольфрама и ниобия (рисунок 4.1.16).

У полиморфных металлов, как и у железа вблизи ~ 650 °С, качественно одинаковые температурные зависимости твердости [4].

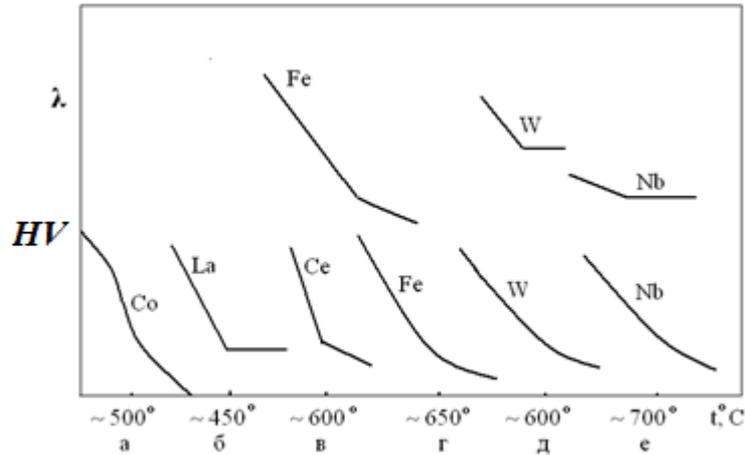


Рисунок 4.1.16 – Схематизированные кривые температурной зависимости твердости (HV) Co, La, Ce, Fe, W и Nb и температурные зависимости теплопроводности (λ) Fe, W и Nb

Из рисунка 4.1.16. следует, что темп снижения твердости вольфрама и ниобия по мере повышения температуры испытания тоже резко замедляется. Тем не менее, на их температурных зависимостях теплопроводности видны изгибы [62], которые свидетельствуют о существенных изменениях в поведении газа свободных электронов «ответственных» за теплопроводность. Поскольку зависимости HV – t и λ – t у Fe, W и Nb качественно одинаковы, и одинаково аномальны, то, возможно, аномалия в Fe при ~ 650 °С связана с изменениями в электронном газе [4].

Динамическую пластичность ($\epsilon_{\text{дин}}$, оценивается укорочением образца при ударном осаживании) четко детектирует максимумом (если кривую проводить по экспериментальным точкам) $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ превращение при 900 °С [96]. Выше же 600 °С начинается скачкообразный рост $\epsilon_{\text{дин}}$ (рисунок 4.1.17).

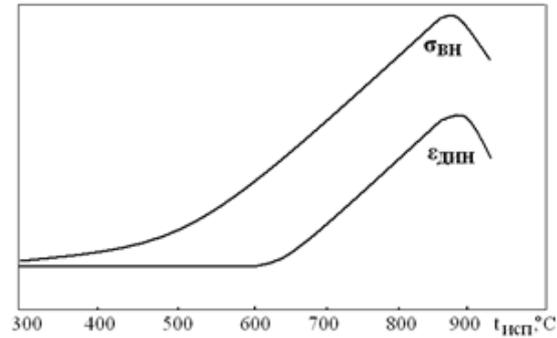


Рисунок 4.1.17 – Схематизированная температурная зависимость динамической пластичности ($\epsilon_{\text{дин}}$) и внутренних напряжений ($\sigma_{\text{вн}}$), возникающих в железе при нагреве

Сопоставим кривую $\epsilon_{\text{дин}} - t$ с объемными изменениями при нагреве цилиндрического образца, который двигает ножку индикатора (рисунок 4.1.17). «Величина внутренних напряжений ($\sigma_{\text{вн}}$), возникающих в армко-железе при нагревании» в интервале 300 – 900 °C названа монотонной [96], хотя в интервале 300 – 600 °C внутренние напряжения возрастает от 0 до 0,1 кг/мм², а в интервале 600 – 900 °C – от 0,1 до 0,4 кг/мм², что означает трехкратную разницу.

Разработавший метод и прибор для замера $\sigma_{\text{вн}}$ Е.М. Савицкий считал, что эта разработка – «чувствительный новый метод для обнаружения и уточнения полиморфных, и, вероятно, других фазовых превращений» [96].

Е.М. Савицкий не мог не видеть начало скачкообразного роста $\epsilon_{\text{дин}}$ и $\sigma_{\text{вн}}$, но даже не отметил их.

Между тем, В.С. Меськин счел необходимым отметить, что «на протяжении последних лет высказывались предположения о наличии превращений в железе при температурах ниже 700 °C» [4, 69]. Е.М. Савицкий вряд ли о них не знал.

Из данных Совера по «горячему» кручению железа следует минимумы числа кручения (N) при ~ 600 °C и A₃, максимум при A₂ (рисунок 4.1.18) [4].

По данным Г.Н. Мехеда (рисунок 4.1.18), при ~ 600 °C очень острый минимум сужения: ψ при ~ 500 и 700 °C равно ~ 85 %, а при ~ 600 °C – ~ 60 %. Не заметить это нельзя [4].

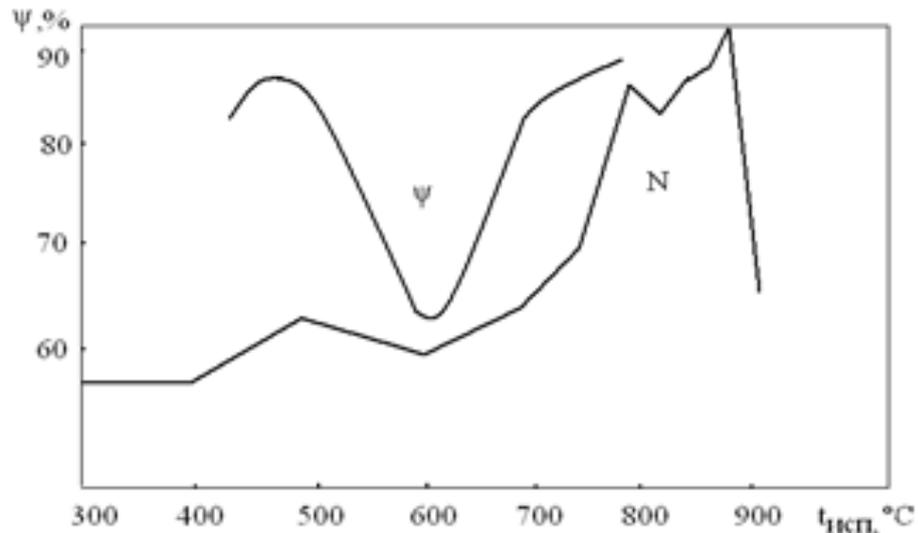


Рисунок 4.1.18 – Схематизированная температурная зависимость числа кручений до разрушения (N) и сужения (ψ) железа

Позже минимум ψ стал признаком ПНП-эффекта [4] (ПНП – пластичность наведенная превращением).

4.1.7 Шесть признаков ПНП-эффекта в железе при ~ 600 °C

Предпринята попытка найти при ~ 650 °C признаки ПНП-эффекта. Если признаки будут обоснованы, то это и будет показателем наличия превращения при ~ 650 °C [4].

Признаками ПНП-эффекта являются:

1. Максимум относительного удлинения δ на температурной его зависимости, например, при растяжении в интервале $M_D - M_H$ [49], когда идет превращение аустенита (γ) в мартенсит деформации (α), или в интервале $A_3 - A_1$ [49], когда идет превращение аустенит (γ) \rightleftharpoons феррит (α) [4].

2. Минимум относительного сужения ψ , например, при растяжении в интервале $A_3 - A_1$ [4, 49].

3. Более высокие значения δ , чем ψ при растяжении, например, в интервалах $M_D - M_H$ [16] или $A_3 - A_1$ [49]. Обычно ψ в несколько раз больше δ [4].

4. Одновременные максимумы δ и минимум ψ , например, при растяжении в интервале $A_3 - A_1$ [4, 49].

5. Максимум предела текучести вблизи температуры $\gamma \rightarrow \alpha$ ($M_D - M_H$) превращения [4, 67].

6. Площадка текучести на нисходящей ветви кривой растяжения [4, 45].

У железа, растягиваемого (через каждые 100 °С до 1100 °С) при температуре безусловного $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ превращения (~ 900 °С), наблюдаются два признака ППП-эффекта – первый и третий (максимум δ , δ (75 %) > ψ (70 %)) [96] (рисунок 4.1.19, кр. 3,4) [4].

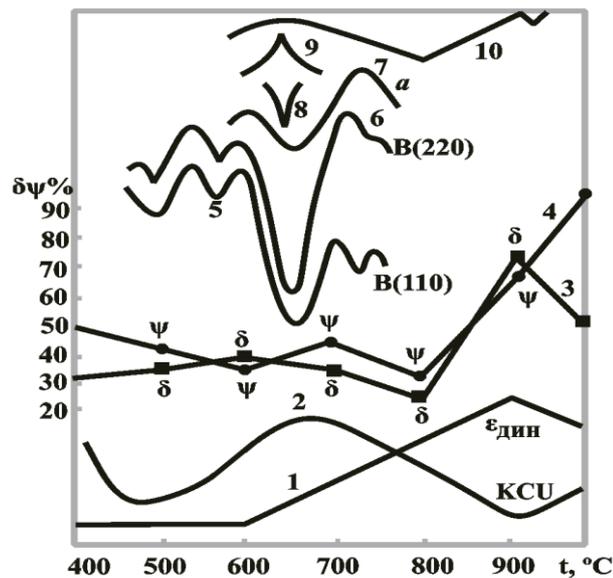


Рисунок 4.1.19 – Схематическое изображение зависимости динамической пластичности $\epsilon_{дин}$ (кр. 1), ударной вязкости КСУ (кр., 2), относительного сужения ψ (кр. 4), относительного удлинения δ (кр. 3) от температуры испытания и ширины рентгеновских линий (110) (кр. 5), (220) (кр. 6), параметра решетки a (кр. 7) железа, закаленного от 1050 °С, от температуры отпуска [4]

У железа, растягиваемого при температуре предполагаемого превращения при ~ 600 °С (рисунок 4.1.19), четыре признака ППП-эффекта (δ (40 %) > ψ (37 %)) [144, 152, 157, 188] максимум δ , минимум ψ , оба экстремума пластичности имеют место при 600 °С) [4, 96].

(Особо подчеркнем: на рисунке из работы [4, 96] нами рассмотрены экспериментальные точки, а не кривые, проведенные мимо них).

Таким образом, аномальное механическое поведение железа при 600 – 650 °С позволяет предполагать превращение в нем [4].

Если кривую предел текучести – $t_{исп}$ монокристаллов очень чистого железа проводить по экспериментальным точкам (испытания через каждые 100 °С, данные Т. Такеучи [188]), то при 600 °С (рисунок 4.1.20) обнаруживается максимум – пятый признак ПНП-эффекта. Максимум не замечен – на рисунке из [45] 34 экспериментальных точки. Но кривая проведена только мимо одной точки при 600 °С [4]. Между тем, неизменность предела текучести при 300 – 600 °С обсуждается подробно, поскольку свидетельствует об отсутствии разупрочнения при нагреве.

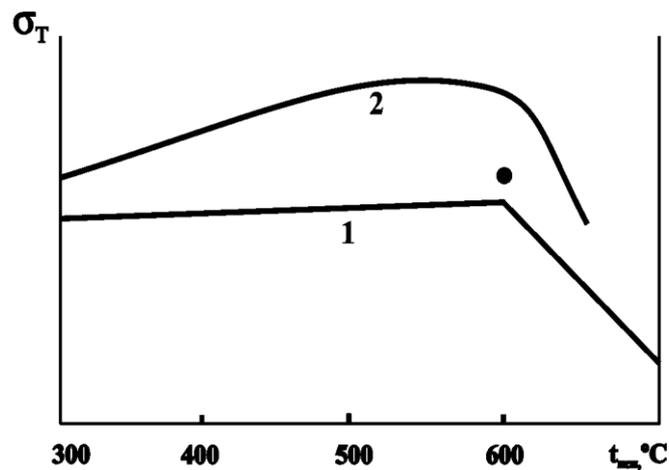


Рисунок 4.1.20 – Схематизированная температурная зависимость предела текучести монокристалла железа высокой чистоты: 1 – обезуглероживание в водороде; 2 – железо с 0,001 % С

Шестой признак – площадка текучести находится на нисходящей ветви кривой растяжения [4, 45] (рисунок 4.1.21).

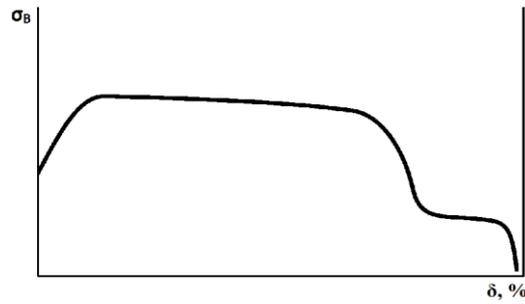


Рисунок 4.1.21 – Кривая растяжения монокристалла железа высокой чистоты при 600 °С

В пользу наличия превращения при ~ 650 °С можно интерпретировать пересечение при ~ 650 °С кривых предела текучести стали 20Х, испытанной с двумя разными скоростями растяжения [95] (рисунок 4.1.22). Пересечение означает равенство пределов текучести, т.е. исключение второго влияющего фактора (скорости нагружения). Такое возможно, на наш взгляд, когда то, или иное свойство определяется имманентными свойствами основы материала – атомами железа.

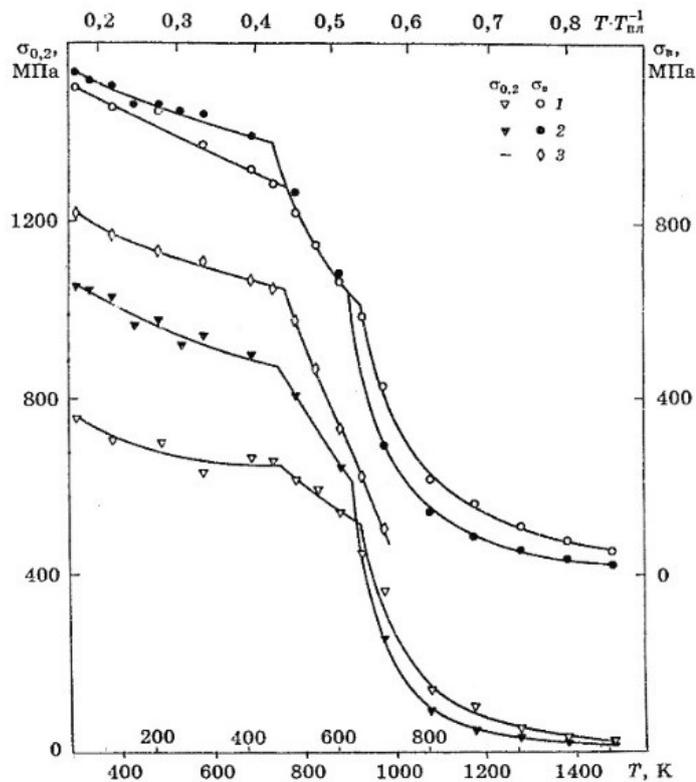


Рисунок 4.1.22 – Зависимость характеристик прочности стали 20Х от температуры при разных скоростях деформации [95]

4.1.8 Признаки внутреннего (фазового) наклепа при 675 – 600 °С

В.Д. Садовский провел четыре серии экспериментов по измельчению зерна стали типа 38ХНЗМФ с очень крупным зерном после закалки от 1300 °С [98].

Фазовая перекристаллизация во время второй закалки от 900 °С при быстром (100 – 150 °С/мин) и медленном (2 °С/мин) совершенно не измельчает зерно [98] (рисунок 4.1.23 а). Но отпуск при 650 °С между закалками от 1300 и 900 °С измельчает размер зерна в десятки раз [98] (рисунок 4.1.23 б).

Отпуск включает три операции: нагрев, выдержку и охлаждение до 20 °С.

Обратим внимание на последнюю операцию.

Исправление крупнозернистости не достигается, если в процессе закалки «дать 30-минутный отпуск при 675 °С (где остаточный аустенит относительно устойчив) и, не охлаждая, поместить в печь, нагретую до 880 °С (рисунок 4.1.23 в). «Однако, если перед последним нагревом до 880 °С сталь охладить до 600 °С (зона ускоренного распада аустенита), выдержать 4 ч, вновь нагреть на 880 °С, получится мелкозернистая структура» [98] (рисунок 4.1.23 г).

Таким образом, для измельчения зерна необходимым условием является охлаждение от 675 °С до 600 °С. Таким стимулом может быть, согласно В.Д. Садовскому, «только «внутренний (фазовый) наклеп» [98].

Чтобы он был, нужно превращение в тонкой структуре железа в интервале 675 – 600 °С.

В.Д. Садовский: «но еще с большей определенностью можно сказать, однако, что проблема структурной наследственности не может быть сведена к описанному действию остаточного аустенита» [98].

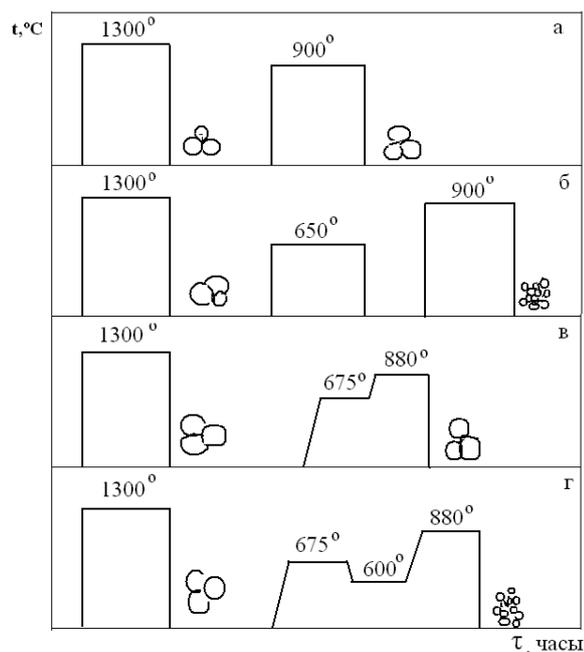


Рисунок 4.1.23 – Схематическое изображение термической обработки стали типа 38ХНЗМФ и размера зерна

4.1.9 О природе разохрупчивания кратковременным (1 мин) отпуском при 650 °С стали, находящейся в состоянии обратимой отпускной хрупкости

Если после закалки провести отпуск при ~ 650 °С с последующим медленным охлаждением, то будет состояние обратимой отпускной хрупкости (рисунок 4.1.24 а) [77].

Огромное количество исследований этого феномена привело не к одной, а к четырем гипотезам его природы [4, 119].

Они в той или иной степени связаны с диффузией.

Самое интересное, на наш взгляд, устранение охрупчивания «за несколько минут выдержки при 650 °С» [117] и даже при выдержке «не более 1 мин» [117] (рисунок 4.1.24 б).

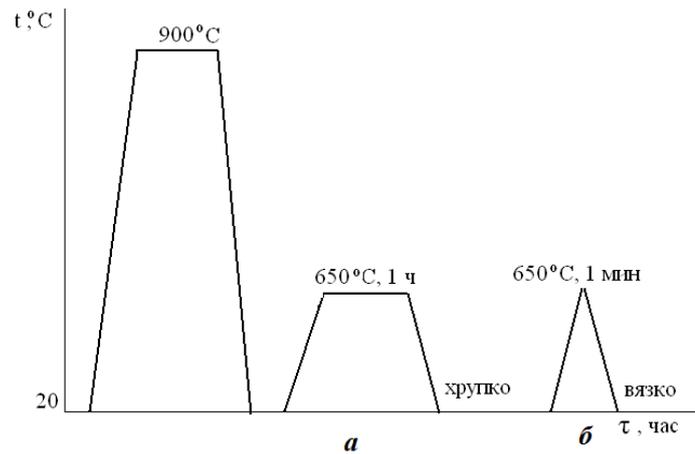


Рисунок 4.1.24 – Схематическое изображение охрупчивания в результате медленного охлаждения от 650°C (*а*) и разохрупчивания после выдержки 1 мин при 650°C и быстрого охлаждения (*б*)

Если охрупчивание имеет диффузионную природу, то разохрупчивание требует аномально высокой диффузии (за 1 мин) [4].

Прямым доказательством гигантского ускорения диффузии в α -твердом растворе при $600 - 680^\circ\text{C}$ являются результаты Ю.И. Устиновщикова [117].

После закалки от 1200°C стали с $0,17\% \text{ C}$ и $0,95\% \text{ Cr}$, которая обеспечивала гомогенизацию аустенита и полное растворение любых карбидов, проводился отпуск при 600°C продолжительностью несколько секунд, 1 ч и 1,5 ч, а при 680°C – несколько секунд и 2 ч.

Образцы «находились в диапазоне температур, при которых возможна диффузия хрома в α -железе, в течение нескольких десятков секунд» [117]. Содержание хрома после всех выдержек увеличилось в $6,4 - 7,1$ раз и оно совершенно не зависит от времени выдержки (рисунок 4.1.25).

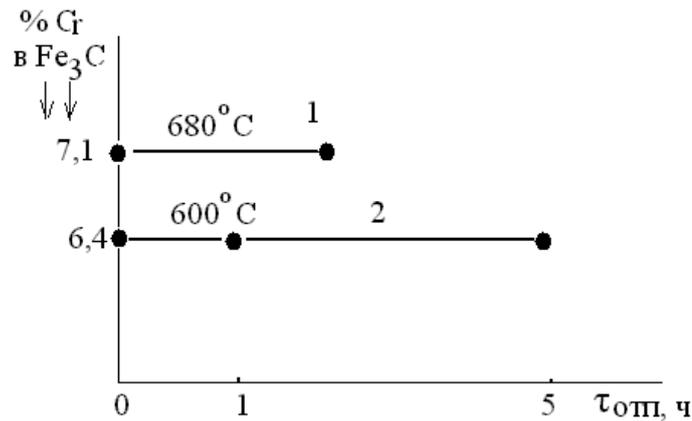


Рисунок 4.1.25 – Зависимость содержания хрома в Fe₃C стали с 0,17 % C и 0,95 % Cr от температуры (1 – 680 °C, 2 – 600 °C) и продолжительности отпуска (τ_{отп}) после закалки от 1200 °C [4]

Вывод Ю.И. Устиновщикова: «Если за столь короткий период (несколько десятков секунд. – Авт.) произошло подобное увеличение содержание хрома в цементите (в 6,4 – 7,1 раз по сравнению со средним содержанием его в стали), то необходимо допустить, что эффективный коэффициент диффузии хрома в α-железе аномально высок» [117].

Таким образом, аномалия диффузии при 600 – 680 °C признана.

(Странно, исследователь такого уровня, как Ю.И. Устиновщиков, не высказался о природе этой аномалии).

Ускоренная диффузия примеси замещения (хрома) может дать хоть какой-то ответ на вопрос о природе разохрупчивания в результате выдержки 1 мин при 650 °C стали, находящейся в состоянии обратимой отпускной хрупкости [4].

Подтверждением аномальной диффузии при ~ 650 °C является следующее заключение: «Весьма высокая диффузия» ... «всего за несколько секунд» во время эвтектоидного превращения» ... которое происходит, как правило, при 670 – 630 °C» названа «удивительным фактом» [4, 109]. Этот «удивительный факт» шестью авторами работы [109] лишь констатируется.

На рисунке 4.1.26 приведены термокинетические кривые развития отпускной хрупкости стали 40ХН. Из рисунка 4.1.26 видно, что «предельная для данной температуры отпуска степень охрупчивания» [119] достигается при t_{отп}

ниже ~ 600 °С (несколько часов). При $t_{\text{отп}} \sim 610$ °С охрупчивание стали 40ХН происходит за десятки (~ 80) часов. Причина такого благотворного влияния отпуска при ~ 610 °С на вязкость стали 40ХН автором [119] не комментируется.

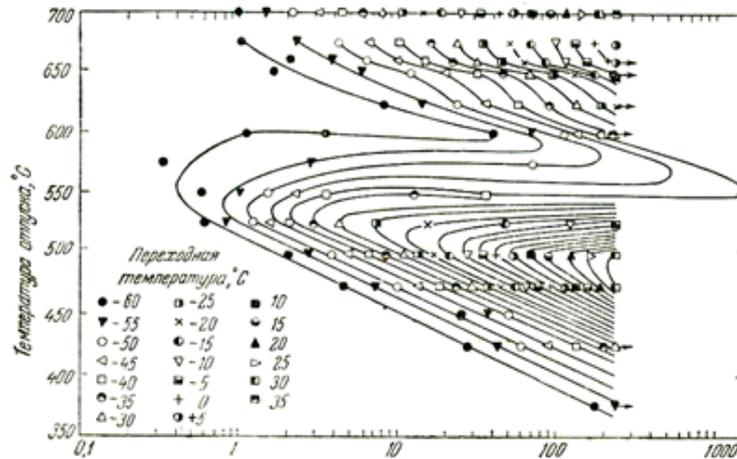


Рисунок 4.1.26 – Термокинетическая диаграмма развития отпускной хрупкости стали 40ХН. Предварительная обработка: закалка от 900 °С, выдержка 2 часа, вода + отпуск 675 °С [119]

Такой же «удивительный факт» – распад мартенсита во время закалочного охлаждения, по мнению Курдюмова Г.В. [57] за секунды при гораздо более низких температурах [57]. Его можно, если не объяснить, то связать, как мартенситное и перлитное превращения, именно с превращением в атомном строении железа.

4.1.10 О природе благоприятного влияния выдержки при ~ 650 °С на пластичность и вязкость

Благоприятное воздействие отпуска при ~ 650 °С или изотермического превращения при ~ 650 °С или «кратковременного докритического отжига (отпуска)» [65, 110], может быть обусловлено металлографической структурой – α -твердым раствором или карбидной фазой. Но каких-либо очевидных оснований для кардинального изменения структурного состояния при повышении или понижении температуры относительно ~ 650 °С не имеется: повышение или понижение температуры отпуска или изотермического превращения монотонно

понижает или повышает прочностные свойства и твердость, а пластичность имеет экстремальные значения после пребывания металла при $\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В углеродистых сталях проверить влияние выдержки при $\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ до перлитного распада крайне сложно, т.к. распад происходит за секунды. Поэтому для исследования выбрали сталь 36X2H2MФА [129], продолжительность инкубационного периода которой в перлитной области (вблизи $\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$) составляет десятки минут.

Сталь подвергали:

1. Обычной закалке $900\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow$ масло (рисунок 4.1.27 *а*).

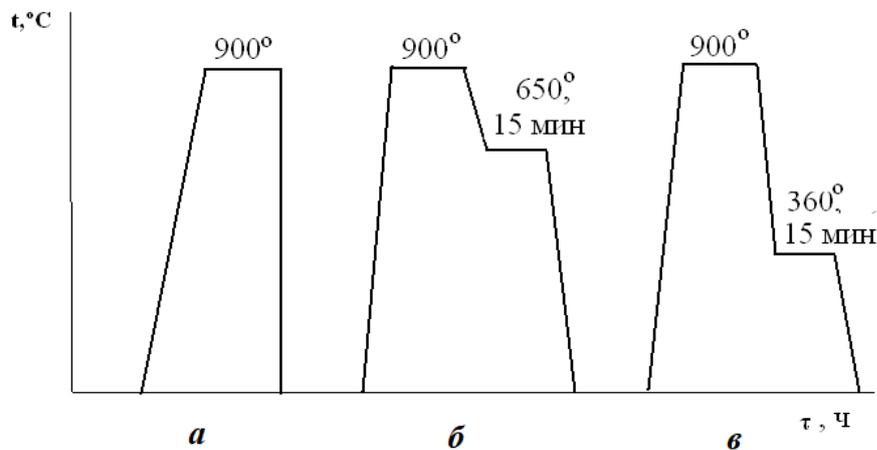


Рисунок 4.1.27 – Схематическое изображение обычной закалки от $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*а*), ступенчатой закалки при $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, 15 мин (*б*), ступенчатой закалки при $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 15 мин (*в*) стали 36X2H2MФА

2. Ступенчатой закалке $900\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, 15 мин \rightarrow масло (рисунок 4.27 *б*).

3. Ступенчатой закалке $900\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 360\text{ }^{\circ}\text{C}$, 15 мин \rightarrow масло (рисунок 4.27 *в*).

Твердость после всех режимов была практически одинаковой ($51 \pm 1\text{ HRC}$), а после отпуска при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ – одинаковой (51 HRC). Следовательно, при 650 и $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ немартенситного распада аустенита не было при обеих ступенях (650 и $360\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Измеряли среднюю (по трем образцам) нагрузку разрушения образцов с трещиной при статическом изгибе (P_T), твердость после закалки $HRC_{ЗАК}$ и отпуска $HRC_{ОТП}$.

Из приведенных на рисунке 4.1.28 данных следует: ступенчатая закалка при 650 °С (*б*) обеспечивает максимальное сопротивление развитию трещины ($P_{РАЗР}$) по сравнению с обычной (*а*) и ступенчатой (*в*) закалкой.

Таким образом, пребывание стали в аустенитном состоянии при 650 °С перед превращением в мартенсит повышает сопротивление развитию трещины.

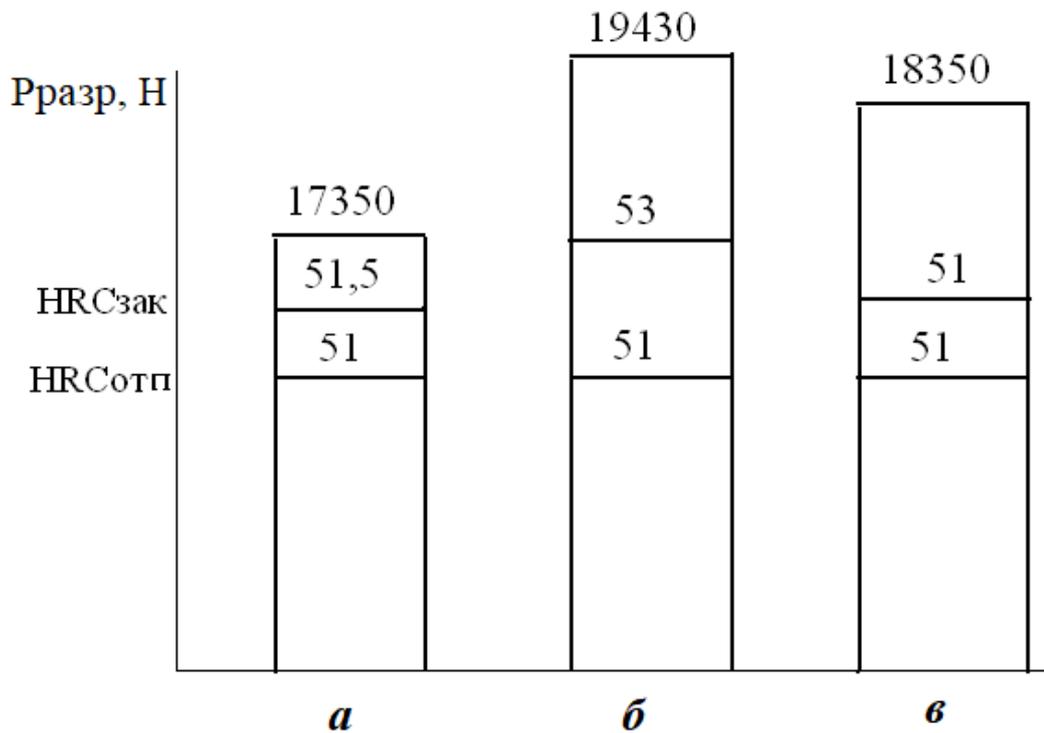


Рисунок 4.1.28 – Разрушающая нагрузка образцов с трещиной $P_{РАЗР}$, твердость после закалки $HRC_{ЗАК}$, твердость после отпуска $HRC_{ОТП}$ после разных режимов обработки стали 36X2H2MФА. Отпуск 200 °С

Таким образом, пребывание стали во время отпуска при 650 °С, во время изотермического превращения аустенита в перлит при 650 °С, пребывание аустенита до перлитного распада при ~ 650 °С повышает сопротивление развитию трещины. Можно предположить, что это связано с процессами предвыделения карбидных фаз.

Поразительный, на наш взгляд, результат получен на стали 60С2, закаленной по двум разным режимам, один из которых обеспечивал закалочные трещины в мартенсите, а второй – нет [86].

Образцы с трещиной, естественно, имели более низкую пластичность (относительный сдвиг) при всех температурах отпуска [86] (рисунок 4.1.29). Но, «после отпуска выше 650 °С пластические свойства тех и других образцов одинаковы» [86]. Этот вывод не учитывает, что после отпуска при 700 °С пластичность образцов с трещиной выше, чем образцов без трещины. Следовательно, при 650 °С происходит качественное изменение механического поведения стали: трещины перестают влиять на пластичность.

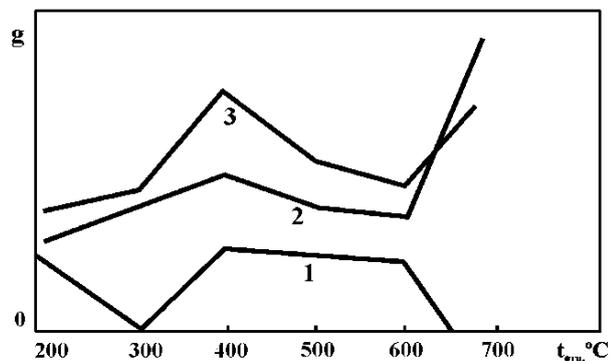


Рисунок 4.1.29 – Схематизированная зависимость пластичности (относительного сдвига при кручении g) на образцах без трещин (3), на образцах с трещиной (2) и разница между ними (1) от температуры отпуска (t_{отп})

Поскольку карбидная фаза в обоих случаях одинакова, то можно предположить, что описанный феномен связан с изменениями в тонкой структуре железа при 650 °С, т.е. с превращением [86].

Вернемся к обратимой отпускной хрупкости.

Интересна изложенная В.Д. Садовским [97] версия М.В. Якутовича: гипертрофированное внимание к границам зерен («усиленная травимость границ», чаще, но не всегда, межкристаллитный излом) охрупченной стали не должно исключать внимания к телу зерна – «строго говоря, межзеренное разрушение еще не обязательно означает, что вызывающие его явления

происходят на границах зерен» [97]. Полагаем, охрупченные границы могут себя проявить, если только основная масса металла – тело зерна – не способна к деформации.

Этой неспособностью может не обладать быстроохлажденная от ~ 650 °С сталь, т.е. закаленная от субкритической температуры. (После такой закалки «иногда наблюдают незначительное повышение твердости» [127]). Закалка без полиморфного превращения, как известно, фиксирует высокотемпературное состояние. Если придерживаться версии о превращении в железе при ~ 650 °С, то разохрупчивание можно связать с фиксированием высокотемпературной ($> \sim 650$ °С) подмодификации железа.

Полагаем, превращение при ~ 650 °С может обеспечить аномально быструю диффузию при $670 - 630$ °С и объяснить: отсутствие следов крупных по сравнению с железом атомов сурьмы в Оже-спектрах изломов с устраненной обратимой хрупкостью, хотя «время, требуемое для устранения сегрегаций, очень мало» [118]; отсутствие в перлите «образовавшемся за 30 сек при 630 °С дисперсных частиц карбида ванадия» околэвтектоидной стали с $\sim 0,3$ % V [43].

4.1.11 Экстремальные значения твердости и микротвердости фаз после изотермического превращения аустенита при $630 - 650$ °С сталей 45 и У8

«И характеристики структуры, и свойства сталей с перлитной структурой должны очень сильно зависеть от температуры ее образования [4]. «Но технологи как будто не замечают этого» [109]. Между тем, более 60 лет известно, что понижение температуры изотермического превращения эвтектоидной стали от ~ 700 до 600 °С в ~ 3 раза повышает $\sigma_{0,2}$, а ψ и δ тоже повышает в $\sim 1,5 - 2$ раза [107]. Эта явная особенность механического поведения в [109] не обсуждается.

Между тем, в классической работе Гензамера с коллегами, рисунки из которой использованы в [34, 35, 81, 109], отсутствуют данные по твердости (HRC) и δ продуктов распада аустенита при $620 - 670$ °С, хотя данные по $\sigma_{0,2}$, σ_B и ψ есть.

В настоящем разделе изучено влияние температуры изотермической выдержки (8 и 24 ч) при 590, 630, 650 и 670 °С на твердость и микротвердость

структурных составляющих (феррита и перлита) сталей 45 и У8 [102, 149] (аустенитизация при 820 °С, 20 мин) (рисунок 4.1.30).

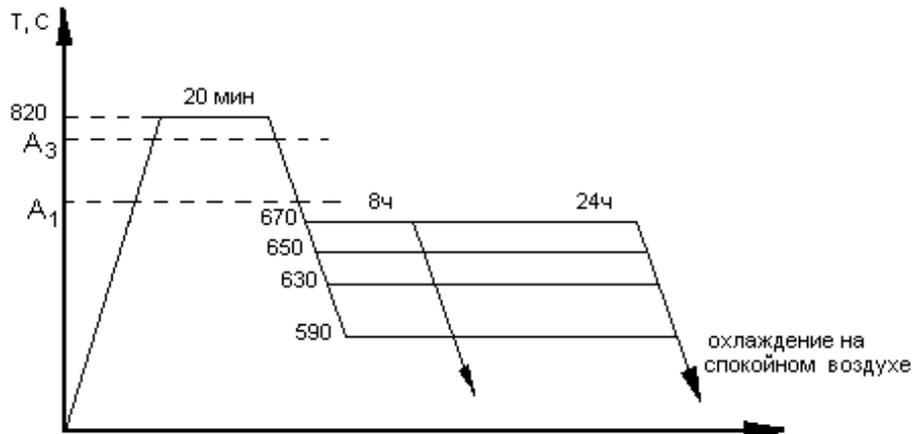


Рисунок 4.1.30 – Схема режимов изотермического отжига

Термическая обработка проводилась в печах-ваннах «Обуховского завода» с предварительной градуировкой температуры контрольной термопарой, которая показала стабильность печи $\pm 2^\circ\text{C}$. После аустенитизации образцы переносили в печи-ванны с заданной температурой, выдерживали 8 и 24 часа, дальнейшее охлаждение проводили на воздухе.

Для измерения микротвердости были приготовлены шлифы полученных после термической обработки образцов. Для этого алмазным кругом была отрезана обезуглероженная зона толщиной 2 мм. Образцы с помощью автоматической прессовой установки Buehler «SimpliMet 1000» запрессовывались в пластик по двое (разные стали, одна термообработка). Затем с помощью системы подготовки шлифов Buehler «Phoenix 4000» были сделаны шлифы для измерения микротвердости. Измерения проводились по методу Виккерса на твердомере Buehler «Micromet 5103» при нагрузке 10 г. Макротвердость определялась на твердомере ЗИП по методу Роквелла по шкале В с последующим переводом полученных результатов в единицы Бриннеля. Перед измерением был проведен контроль на измерительной плитке прибора. Погрешность прибора составила ($\pm 1,5$) ед. НРВ. Замер твердости и микротвердости на каждом образце производился 5 раз.

В таблицах 4.1.2 и 4.1.3 приведены средние по пяти замерам значения твердости и микротвердости структурных составляющих (феррита и перлита) сталей 45 и У8. По данным таблиц 4.1.2 и 4.1.3 построены графики зависимости твердости (рисунок 4.1.31) и микротвердости (рисунок 4.1.32 и рисунок 4.1.33).

Таблица 4.1.2 – Усредненные по пяти замерам значения твердости стали 45 и У8 после отжига в зависимости от температуры и времени изотермической выдержки

| № обр. | Тем-ра изотерм. выдержки, °С | Твердость, НВ | |
|--------|------------------------------|---------------|----------|
| | | Сталь 45 | Сталь У8 |
| 1 | Сост. пост. | 181 | 192 |
| 2 | Полный отжиг | 160 | 187 |
| 3 | 590 | 167 | 170 |
| | | 158 | 173 |
| 4 | 630 | 170 | 174 |
| | | 155 | 170 |
| 5 | 650 | 165 | 173 |
| | | 153 | 169 |
| 6 | 670 | 151 | 167 |
| | | 149 | 165 |

Примечание: в числителе выдержка 8 ч;
в знаменателе выдержка 24 ч.

Таблица 4.1.3 – Усредненные по пяти замерам значения микротвердости феррита и перлита стали 45 и перлита стали У8 в зависимости от времени и температуры изотермической выдержки

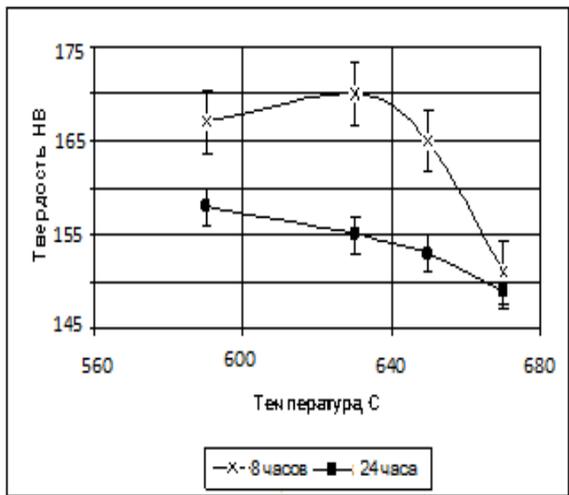
| № обр. | Тем-ра изотерм. выдерж, °С | Микротвердость, НВ | | |
|--------|----------------------------|--------------------|--------|----------|
| | | Сталь 45 | | Сталь У8 |
| | | феррит | перлит | перлит |
| 1 | Сост. пост. | 217,6 | 310,4 | 330,1 |
| 2 | Полный отжиг | 193,9 | 372,4 | 312,3 |
| 3 | 590 | 179,6 | 333,6 | 304 |
| | | 168,2 | 312,5 | 312,4 |

Продолжение таблицы 4.1.3

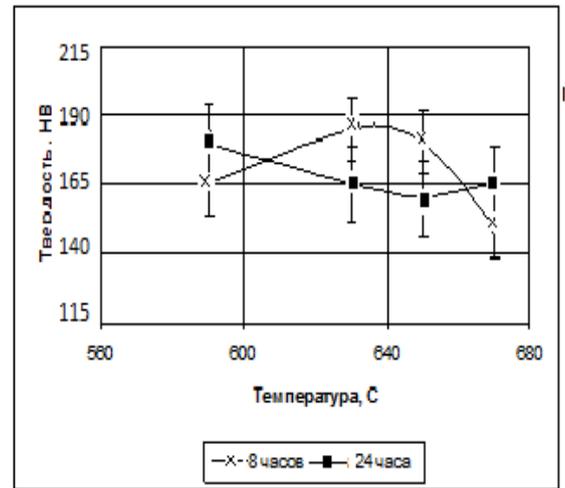
| | | | | |
|---|-----|-------|-------|-------|
| 4 | 630 | 201,4 | 430,5 | 314,6 |
| 5 | | 161,9 | 351 | 302,3 |
| 6 | 650 | 208,1 | 331,1 | 275,2 |
| 7 | | 163 | 332 | 293 |
| 8 | 670 | 155,9 | 241,8 | 257 |
| 9 | | 163,9 | 323,8 | 290 |

Примечание: в числителе выдержка 8 ч;

в знаменателе выдержка 24 ч.

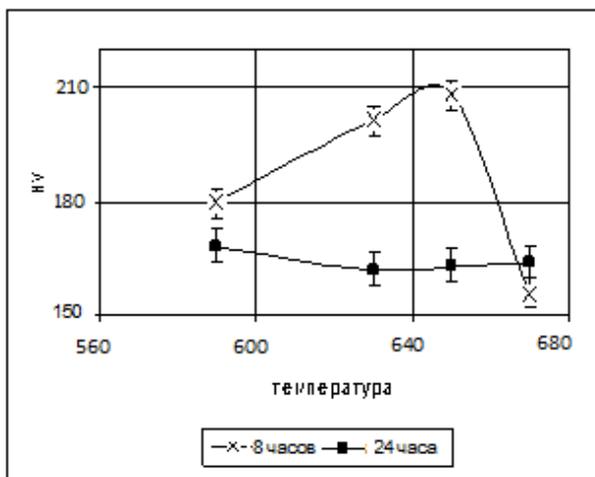


а

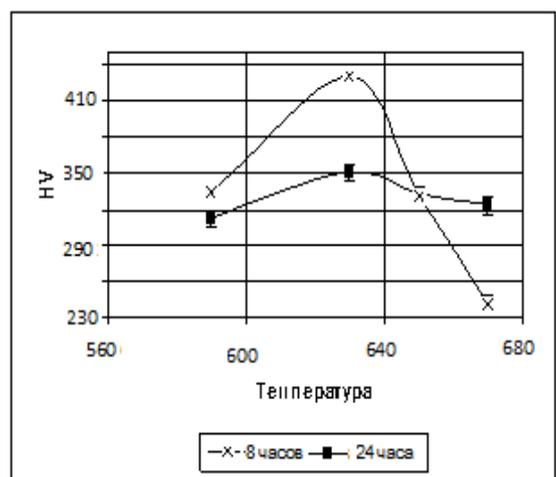


б

Рисунок 4.1.31 – Зависимость твердости НВ стали 45 (а) и У8 (б) от температуры и времени изотермической выдержки



а



б

Рисунок 4.1.32 – Зависимость твердости НВ ферритных (а) и перлитных (б) зерен стали 45 от температуры и времени изотермической выдержки

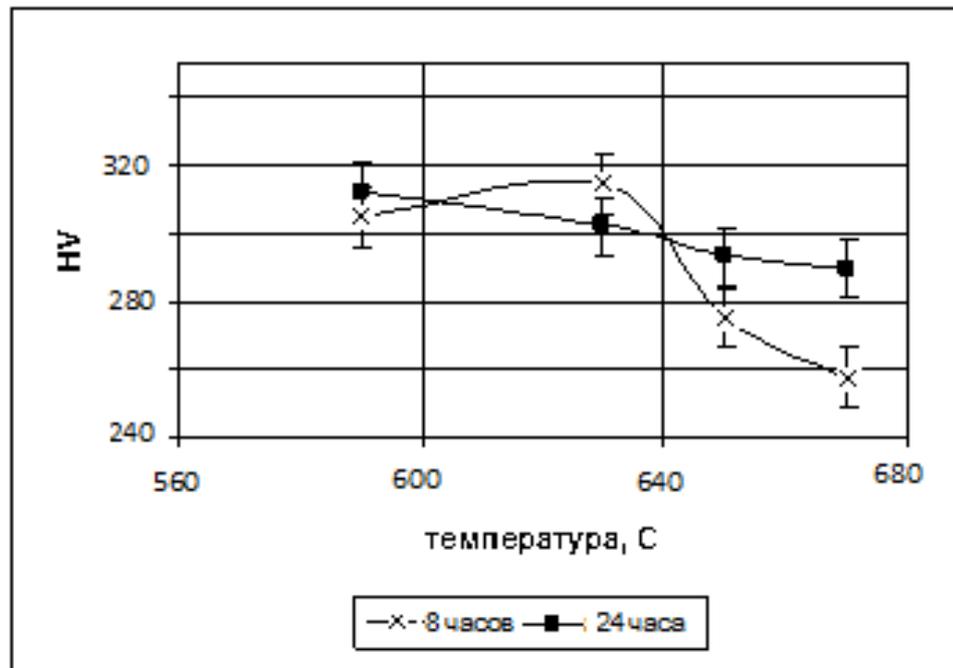


Рисунок 4.1.33 – Зависимость твердости HV перлитных зерен стали У8 от температуры и времени изотермической выдержки

После выдержки (8 ч) при 630 – 650 °С имеют место экстремумы (максимумы) твердости (HV) (рисунок 4.1.31, а, б). Выдержка 24 часа приводит к закономерному (сфероидизация карбидов) снижению твердости с повышением температуры выдержки, как в стали 45 (рисунок 4.1.31 а), так и в стали У8 (рисунок 4.1.31 б). Знак экстремумов разный, что можно связать с яркой индивидуальностью сталей с ~ 0,45 и ~ 0,8 % С: у составов, близких к ним, у первых минимумы, а у вторых максимумы модулей Юнга и сдвига, как после закалки, так и отжига, что в [101] не комментируется.

Микротвердость структурных составляющих (феррита и перлита) стали 45 тоже имеет экстремальные значения после выдержки (8 ч) при 630 – 650 °С (рисунок 4.1.32 а, б). То же – у микротвердости перлита стали У8 после 8-ми часовой выдержки (рисунок 4.1.33).

Характер поведения микротвердости структурных составляющих сталей 45 и У8 (рисунок 4.1.32 и рисунок 4.1.33) совпадает с приведенными выше зависимостями по макротвердости (рисунок 4.1.33). Как видно из рисунков, также наблюдается аномально высокая твердость как в ферритных, так и в перлитных

зернах в стали 45, а также перлитных зерен стали У8 при в интервале температур от 630 до 650 °С после 8-ми часовой выдержки.

Таким образом, зависимость твердости и микротвердости фаз продуктов распада аустенита экстремальна при ~ 630 – 650 °С, что можно связать с особенностями превращения аустенит → феррит + цементит.

Поскольку это превращение имеет диффузионную природу, то экстремумы твердости связаны с нею, т.к. аномалия растворимости углерода в феррите [87] и аномалия диффузии при ~ 650 °С [13] установлены экспериментами.

4.1.12 Исследование влияния температуры изотермической выдержки в перлитной области на твердость чистого железа (0,008 % С) и сталей 20, 12ХНВ2А, 38ХН3МФА и ХВГ

Термическая обработка проводилась в соляных ваннах «Обуховского завода» с предварительной градуировкой температуры контрольной термопарой, которая показала стабильность печи ± 2 °С.

Железо (0,008 % С), стали 20, 45, 12ХНВА, 38ХН3МФА и ХВГ после аустенитизации при 850 °С (1 ч) переносили в печь с температурой 580, 600, 620, 640, 660 и 680 °С выдерживали 8 часов после чего охлаждали на воздухе.

Эксперимент проводили по двум сериям. На каждую серию были выбраны по три образца сталей и по одному образцу чистого железа. На каждом образце трижды проводили замеры твердости. Экспериментальные данные сведены в таблицы 4.1.4 – 4.1.9. По данным таблиц 4.1.4 – 4.1.9 построены графики зависимости твердости от температуры изотермической выдержки (рисунки 4.1.34 – 4.1.36).

Таблица 4.1.4 – Твердость чистого железа от температуры изотермической выдержки после аустенитизации при 850 °С

| Температура выдержки | № клейма | НВ первого испыт. | НВ средн. первого испыт. | HRB второго испыт. | НВ средн. второго испыт. |
|----------------------|----------|-------------------|--------------------------|--------------------|--------------------------|
| 580 | 1 | 21, 23, 21 | 22 | 19, 20, 22 | 20 |
| 600 | 2 | 20, 19,5, 20 | 20 | 21, 25, 25 | 23 |
| 620 | 3 | 18, 23, 25 | 23 | 27, 26, 26 | 26 |
| 640 | 4 | 24, 26, 25 | 25 | 30, 30, 31 | 30 |
| 660 | 5 | 26, 28, 26 | 26 | 32, 31, 34 | 32 |
| 680 | 6 | 21, 21, 21 | 21 | 31, 31, 34 | 32 |

Таблица 4.1.5 – Твердость стали ХВГ от температуры изотермической выдержки после аустенитизации при 850 °С

| T, °С | № клейма | НВ первого испыт. | НВ средн. первого испыт. | HRB второго испыт. | НВ средн. второго испыт. |
|-------|----------|-------------------|--------------------------|--------------------|--------------------------|
| 580 | 1 | 107, 107, 107 | 107 | 107, 107, 107 | 107 |
| 580 | 2 | 107, 107, 107 | 107 | 105, 106, 106 | 106 |
| 580 | 3 | 106, 106, 106 | 106 | 106, 106, 107 | 107 |
| 600 | 4 | 104, 106, 106 | 105 | 106, 107, 107 | 107 |
| 600 | 5 | 107, 107, 107 | 107 | 107, 108, 107 | 107 |
| 600 | 6 | 105, 105,5, 106 | 106 | 106, 106, 107 | 107 |
| 620 | 7 | 102, 103, 104 | 103 | 103, 105, 103 | 104 |
| 620 | 8 | 106, 105,5, 105 | 106 | 105, 103, 107 | 105 |
| 620 | 9 | 105, 106, 104 | 105 | 103, 105, 103 | 104 |
| 640 | 10 | 104, 103, 104 | 104 | 104, 105, 104 | 104 |
| 640 | 11 | 104, 104, 104 | 104 | 104, 105, 104 | 104 |

Продолжение таблицы 4.1.5

| | | | | | |
|-----|----|-----------------|-----|---------------|-----|
| 640 | 12 | 104, 104, 104 | 104 | 104, 105, 104 | 104 |
| 660 | 13 | 100, 101, 100 | 101 | 100, 100, 100 | 100 |
| 660 | 14 | 102, 103, 103 | 103 | 100, 100, 100 | 100 |
| 660 | 15 | 100, 101, 100 | 100 | 102, 102, 102 | 102 |
| 680 | 16 | 100, 100, 100 | 100 | 101, 102, 101 | 101 |
| 680 | 17 | 100, 100, 100 | 100 | 100, 101, 101 | 101 |
| 680 | 18 | 100,5, 101, 101 | 101 | 100, 101, 102 | 101 |

Таблица 4.1.6 – Твердость стали 12ХНВ2А от температуры изотермической выдержки после аустенизации при 850 °С

| T, °С | № клейма | НВ первого испыт. | НВ средн. первого испыт. | НВ второго испыт. | НВ средн. второго испыт. |
|-------|----------|----------------------|--------------------------|-------------------|--------------------------|
| 580 | 1 | 107,5, 107,5, 108 | 107,5 | 107, 107, 107 | 107 |
| 580 | 2 | 107, 108, 107 | 107 | 105, 105, 105 | 105 |
| 580 | 3 | 107,5, 107,5, 108 | 107,5 | 107, 107, 108 | 107 |
| 600 | 4 | 100, 100, 100 | 100 | 100, 100, 100 | 100 |
| 600 | 5 | 100, 100, 100 | 100 | 98, 99, 98 | 98 |
| 600 | 6 | 98, 98, 99 | 98 | 100, 100, 100 | 100 |
| 620 | 7 | 83, 86, 101 | 86 | 100, 100, 100 | 100 |
| 620 | 8 | 104, 104, 103 | 104 | 98, 102, 103 | 101 |
| 620 | 9 | 92, 113, 101 | 103 | 103, 104, 104 | 104 |
| 640 | 10 | 95, 94, 95 | 95 | 99, 99, 99 | 99 |
| 640 | 11 | 100, 100, 100 | 100 | 101, 100, 101 | 101 |
| 640 | 12 | 97, 97, 97 | 97 | 103, 103, 103 | 103 |

Продолжение таблицы 4.1.6

| | | | | | |
|-----|----|------------|----|------------|----|
| 660 | 13 | 94, 94, 94 | 94 | 92, 92, 92 | 92 |
| 660 | 14 | 93, 91, 93 | 92 | 93, 93, 93 | 93 |
| 660 | 15 | 93, 93, 93 | 93 | 93, 94, 92 | 93 |
| 680 | 16 | 93, 92, 93 | 93 | 94, 94, 94 | 94 |
| 680 | 17 | 91, 92, 91 | 91 | 90, 91, 93 | 92 |
| 680 | 18 | 91, 92, 92 | 92 | 94, 94, 94 | 94 |

Таблица 4.1.7 – Твердость стали стали 20 от температуры изотермической выдержки после аустенизации при 850 °С

| Температура выдержки, °С | № клейма | НВ первого испыт. | НВ средн. первого испыт. | НВ второго испыт. | НВ средн. второго испыт. |
|--------------------------|----------|-------------------|--------------------------|-------------------|--------------------------|
| 580 | 1 | 68,5, 69, 73 | 70 | 71, 70, 72 | 71 |
| 580 | 2 | 70, 70, 72,5 | 71 | 72, 73, 69 | 71 |
| 580 | 3 | 70, 70,5, 73 | 71 | 71, 71, 70,5 | 71 |
| 600 | 4 | 70, 71, 70 | 70 | 69, 69, 70 | 69 |
| 600 | 5 | 68, 69, 69 | 69 | 69, 69, 69 | 69 |
| 600 | 6 | 71, 70, 71 | 71 | 70, 69, 70 | 70 |
| 620 | 7 | 64, 63, 69 | 65 | 63, 64, 67 | 65 |
| 0 | 8 | 62, 67, 69 | 65 | 62, 65, 67 | 65 |
| 620 | 9 | 66, 55, 67 | 64 | 66, 65, 63 | 65 |
| 640 | 10 | 63, 63, 66 | 64 | 66, 65, 68 | 66 |
| 640 | 11 | 65, 65, 68 | 66 | 65, 66, 65 | 65 |
| 640 | 12 | 67, 66, 68 | 67 | 68, 63, 66 | 65 |
| 660 | 13 | 64, 64, 64 | 64 | 63, 64, 65 | 64 |
| 660 | 14 | 63, 64, 62 | 63 | 61, 64, 66 | 64 |

Продолжение таблицы 4.1.7

| | | | | | |
|-----|----|------------|----|------------|----|
| 660 | 15 | 64, 64, 65 | 64 | 63, 63, 63 | 63 |
| 680 | 16 | 63, 64, 64 | 64 | 62, 62, 64 | 62 |
| 680 | 17 | 62, 64, 66 | 64 | 64, 65, 63 | 64 |
| 680 | 18 | 63, 64, 65 | 64 | 66, 64, 63 | 64 |

Таблица 4.1.8 – Твердость стали 38ХНЗМФА от температуры изотермической выдержки после аустенизации при 850 °С

| Температура выдержки, °С | № клейма | НВ первого испыт. | НВ средн. первого испыт. | НВ второго испыт. | НВ средн. второго испыт. |
|--------------------------|----------|-------------------|--------------------------|-------------------|--------------------------|
| 580 | 1 | 111,111,112 | 111 | 112, 112, 112 | 112 |
| 580 | 2 | 111,111,112 | 111 | 111, 111, 111 | 111 |
| 580 | 3 | 111,5,112,112 | 112 | 111, 112, 112 | 112 |
| 600 | 4 | 111,111,111 | 111 | 110, 111, 112 | 111 |
| 600 | 5 | 111,111,111 | 111 | 109, 110, 110 | 110 |
| 600 | 6 | 110,110,110 | 110 | 111, 111, 112 | 111 |
| 620 | 7 | 108,110,110 | 110 | 105, 109, 109 | 107 |
| 620 | 8 | 105,110,110 | 108 | 106, 107, 107 | 107 |
| 620 | 9 | 101 109 110 | 105 | 109, 110, 111 | 110 |
| 640 | 10 | 111,111,111 | 111 | 111, 111, 111 | 111 |
| 640 | 11 | 111,111,111 | 111 | 111, 111, 111 | 111 |
| 640 | 12 | 111,111,111 | 111 | 111, 111, 112 | 111 |
| 660 | 13 | 109,110,110 | 110 | 115, 110, 111 | 111 |
| 660 | 14 | 106,111,111 | 108 | 110, 107, 111 | 109 |
| 660 | 15 | 111,111,111 | 111 | 111, 111, 111 | 111 |

Продолжение таблицы 4.1.8

| | | | | | |
|-----|----|-------------|-----|---------------|-----|
| 680 | 16 | 109,110,111 | 110 | 112, 112, 110 | 111 |
| 680 | 17 | 110,110,110 | 110 | 95 ,103, 103 | 102 |
| 680 | 18 | 110,110,110 | 110 | 112, 112, 112 | 112 |

Таблица 4.1.9 – Среднее значение твердости (НВ) по двум сериям испытаний от температуры изотермической выдержки после аустенизации при 850 °С

| Температура выдержки, °С | Чистое железо (0,008 %С) | Сталь 20 | 38ХН3МФА | 12ХНВ2А | ХВГ |
|--------------------------|--------------------------|----------|----------|---------|-------|
| 580 | 21 | 71 | 111,5 | 107 | 107 |
| 600 | 21,5 | 69,5 | 111 | 100 | 106,5 |
| 620 | 24,5 | 65 | 108,5 | 99,5 | 104,5 |
| 640 | 27,5 | 65 | 109 | 100 | 104 |
| 660 | 29 | 64 | 111 | 93 | 101 |
| 680 | 26,5 | 63,5 | 108,5 | 93 | 100,5 |

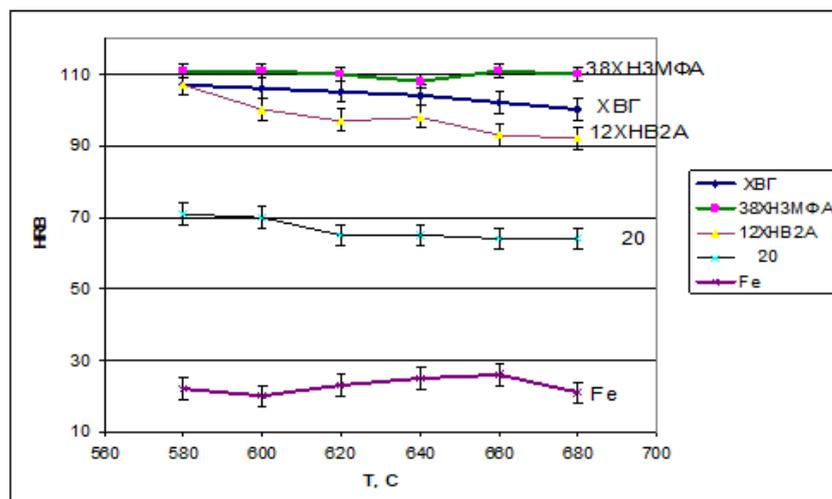


Рисунок 4.1.34 – Зависимость твердости в сталях ХВГ, 38ХН3МФА, 12ХНВ2А, 20 и чистого железа от температуры изотермической выдержки после аустенизации при 850 °С после первого испытания

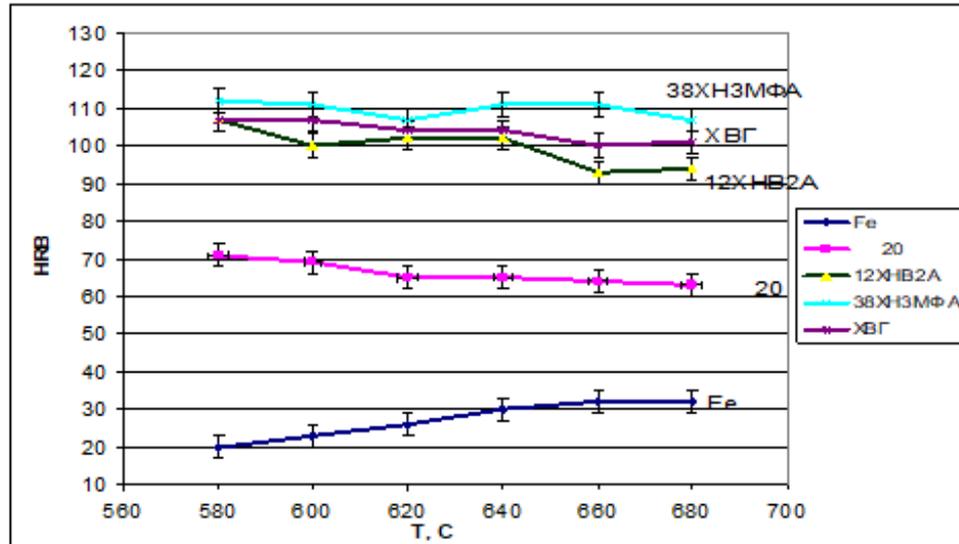


Рисунок 4.1.35 – Зависимость твердости в сталях ХВГ, 38ХН3МФА, 12ХНВ2А, 20 и чистого железа от температуры изотермической выдержки после аустенизации при 850 °С после второго испытания

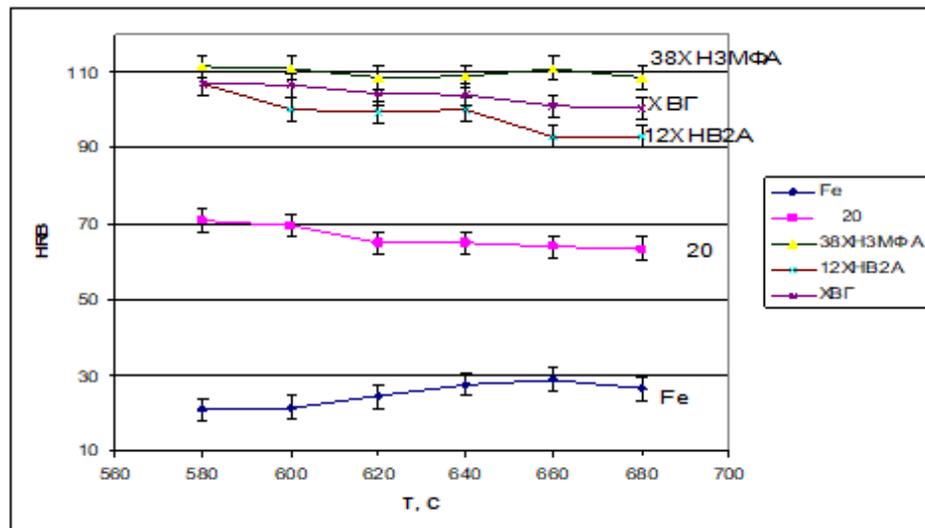


Рисунок 4.1.36 – Зависимость среднего значения твердости в сталях ХВГ, 38ХН3МФА, 12ХНВ2А, 20 и чистого железа от температуры изотермической выдержки после аустенизации при 850 °С по двум сериям испытаний

Повышение температуры изотермической выдержки с 580 до 660 °С увеличивает твердость железа почти в 1,5 раза (рисунки 4.1.34 – 4.1.36). Максимум твердости железа после выдержки при 660 °С, как и повышение

твердости явно противоречит представлениям о влиянии температуры на свойства железа.

Наличие максимума можно связать с превращением в железе, что подтверждается, например, скачком максимальной магнитной проницаемости и минимумом числа Лоренца железа при ~ 660 °С [12].

Экстремумы твердости после выдержки при ~ 650 °С характерны как для чистого железа, так и для углеродистых и легированных сталей.

4.1.13 Сопротивление деформации чистого железа (0,008 % С) в интервале температур 540 – 740 °С

Исследование проводили на образцах железа (0,008 % С) в интервале от 540 °С до 740 °С, через каждые 20 °С. Образцы имеют форму цилиндра, с размерами $h=20$ мм, $d=10$ мм по одному образцу на каждую температуру деформации.

Все образцы осаживались на половину высоты. Нагрев до температуры деформации осуществлялся пропусканием электрического тока, со скоростью нагрева 5 °С/с. Затем проводилась деформация со скоростью 0,5 ед/с, после которой следовала выдержка в 1 минуту и свободное охлаждение за счет теплоотвода в водоохлаждаемые медные захваты.

Для проведения экспериментов использовали установку Gleeble-3800.

По результатам испытаний была построена зависимость усилия при деформации на 0,5 высоты железа при различных температурах (рисунок 4.1.37).

Из рисунка 4.1.37 видно существенное снижение темпа падения усилия при деформации при 640 °С (рисунок 4.1.37), что согласуется с данными М.Г. Лозинского [64] по твердости технически чистого железа (рисунок 4.1.38).

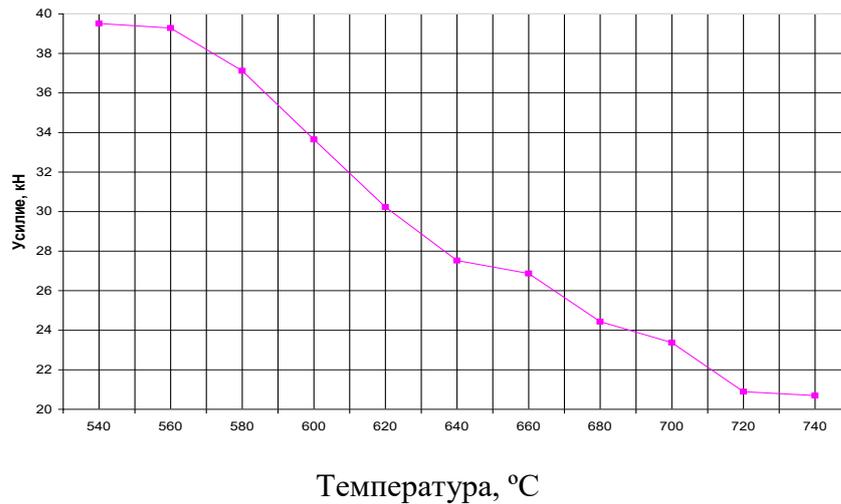


Рисунок 4.1.37 – Зависимость усилия при деформации на половину высоты железа (0,008 %C) при температуре от 540 до 740 °C

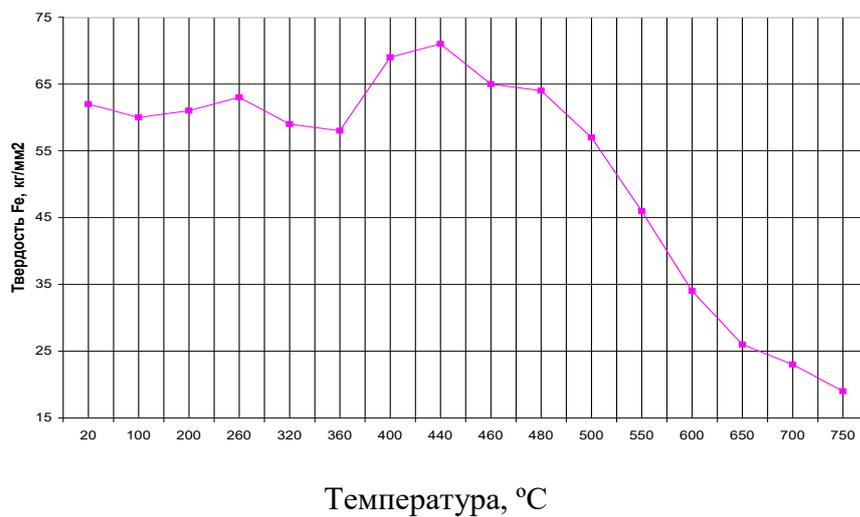


Рисунок 4.1.38 – Зависимость твердости железа от температуры испытания [64]

Замедление темпа падения твердости характерно не только для железа, но и для других полиморфных металлов.

Например, у кобальта выше температуры полиморфного превращения (450 °C) темп падения кривой уменьшается (рисунок 4.1.39).

То же самое наблюдается у щелочноземельных металлов кальция и стронция (рисунки 4.1.40 и 4.1.41). Темп падения твердости кальция и стронция резко меняется вблизи температуры полиморфного превращения (350 и 450 °C – у кальция, 248 и 614 °C – у стронция).

Вблизи полиморфного превращения у лантана (между 600 – 700 °С) также наблюдается резкое изменение темпа кривой твердости (рисунок 4.42).

Таким образом, характер изменения твердости у железа вблизи 650 °С качественно напоминает характер изменения твердости выше температуры полиморфных превращений у кобальта, кальция, стронция, лантана.

Это позволяет, пользуясь методом аналогий, предполагать превращения в железе приблизительно при 650 °С.

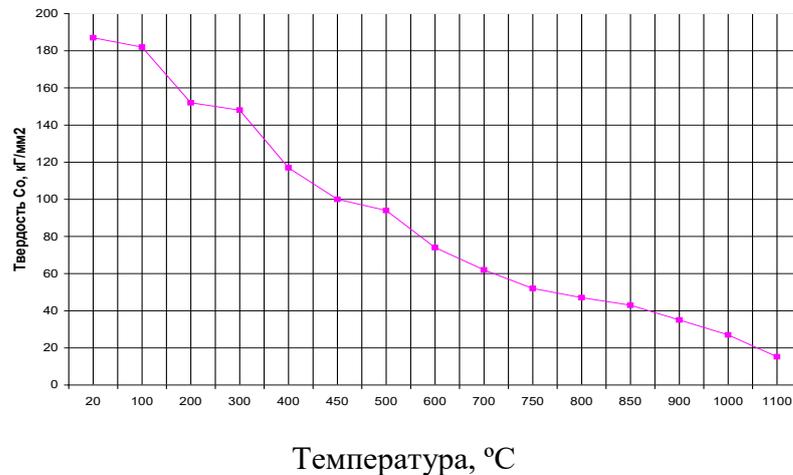


Рисунок 4.1.39 – Зависимость твердости кобальта от температуры испытания [64]

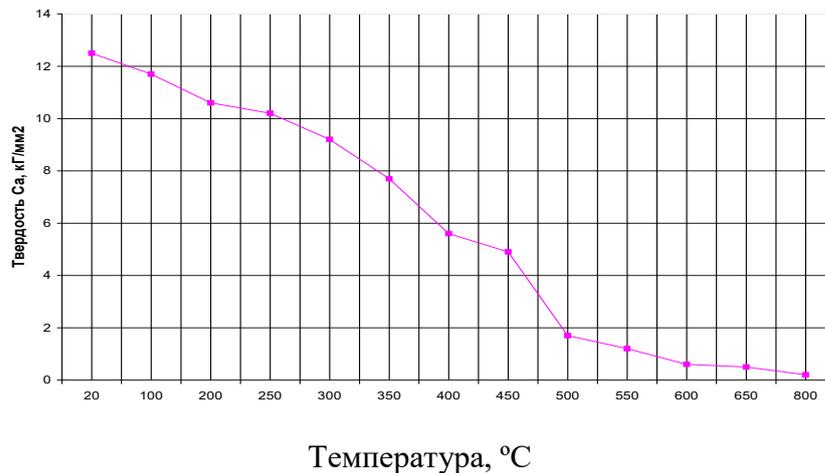


Рисунок 4.1.40 – Зависимость твердости кальция от температуры испытания [64]



Рисунок 4.1.41 – Зависимость твердости стронция от температуры испытания [64]

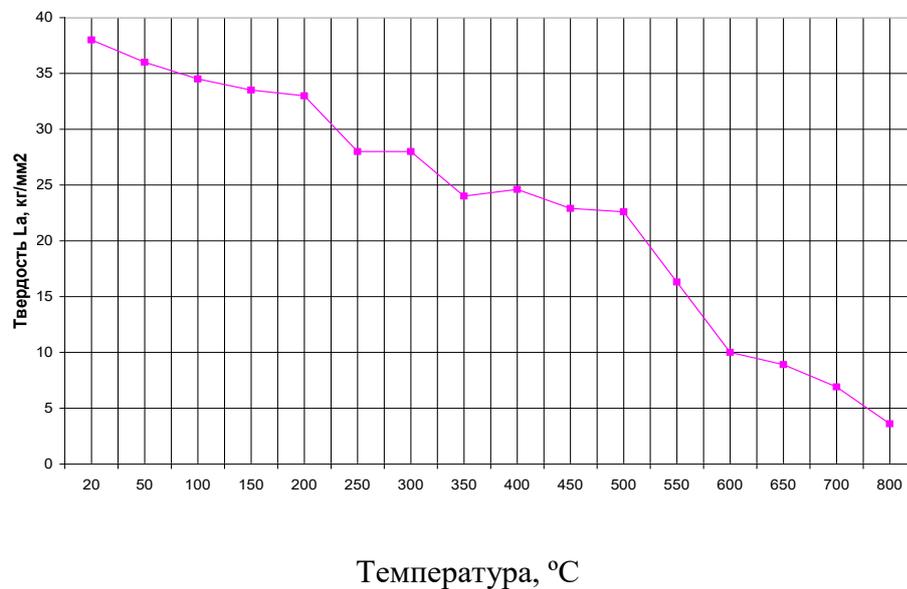


Рисунок 4.1.42 – Зависимость твердости лантана от температуры испытания [64]

4.1.14 Исследование характеристик тонкой структуры закаленного от 1050 °C железа (0,008 % C) после нагрева при 500 – 900 °C

Закалку (1050 °C) и отпуск образцов железа (0,008 % C) проводили на «Обуховском заводе» с нагревом в соляных ваннах. Охлаждение при закалке и отпуске в воде. Каждому режиму отпуска подвергали по 3 образца. Исследование проводили дважды на одних и тех же образцах. Отпуск в интервале температур 500 – 900 °C) проводили через каждые 20 °C.

Рентгеноструктурный анализ проводили с помощью дифрактометра ДРОН-2 с диаграммным потенциометром. Скорость вращения счетчика составляла 2 град/мин, а скорость диаграммной ленты – 1800 мм/час. В качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка с медным анодом. Ускоряющее напряжение 25 кВ, ток устанавливался в пределах от 10 до 25 мА. Предел измерения и постоянную времени экспериментально подбирали для каждого образца, таким образом, чтобы исследуемые рентгеновские профили имели достаточную ширину и интенсивность в интервале 60 – 90 относительных единиц.

По стандартным методикам определяли параметр решетки (a) и ширину рентгеновских линий (110) и (220).

В таблицу 4.1.10 сведены результаты по двум сериям экспериментов, а в таблицы 4.1.11 и 4.1.12 – средние значения по первой и второй серии соответственно.

По данным таблиц 4.1.10 – 4.1.12 построены графики зависимости параметра решетки (a) и ширины рентгеновских линий B (110) и B (220) от температуры отпуска (рисунки 4.1.43 – 4.1.60).

Таблица 4.1.10 – Параметры тонкой структуры чистого железа в зависимости от температуры нагрева для серии экспериментов №1 и №2

| № образца | Тнагр, °С | B_{110} , град | | B_{220} , град | | a , Å | |
|-----------|-----------|------------------|--------|------------------|--------|---------|--------|
| | | №1 | №2 | №1 | №2 | №1 | №2 |
| 11 | 500 | 0,2375 | 0,2375 | 0,2640 | 0,3064 | 2,8617 | 2,8627 |
| 12 | 500 | 0,2243 | 0,1980 | 0,2710 | 0,2710 | 2,8646 | 2,8646 |
| 13 | 500 | 0,1970 | 0,2070 | 0,2905 | 0,2905 | 2,8638 | 2,8638 |
| 21 | 520 | 0,1758 | 0,1858 | 0,3183 | 0,3103 | 2,8646 | 2,8626 |
| 22 | 520 | 0,1949 | 0,2049 | 0,3055 | 0,3055 | 2,8637 | 2,8637 |
| 23 | 520 | 0,2148 | 0,2148 | 0,2851 | 0,2851 | 2,8649 | 2,8649 |

Продолжение таблицы 4.1.10

| | | | | | | | |
|----|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 31 | 540 | 0,1978 | 0,1978 | 0,2932 | 0,2932 | 2,8653 | 2,8653 |
| 32 | 540 | 0,2209 | 0,2109 | 0,3308 | 0,3308 | 2,8632 | 2,8632 |
| 33 | 540 | 0,1887 | 0,2287 | 0,2651 | 0,2651 | 2,864 | 2,8646 |
| 41 | 560 | 0,2064 | 0,2064 | 0,3301 | 0,3301 | 2,8653 | 2,8653 |
| 42 | 560 | 0,2543 | 0,2543 | 0,3294 | 0,3074 | 2,8639 | 2,8626 |
| 43 | 560 | 0,2237 | 0,2237 | 0,3102 | 0,3102 | 2,8658 | 2,8668 |
| 51 | 580 | 0,2475 | 0,2475 | 0,3304 | 0,3204 | 2,8638 | 2,8638 |
| 52 | 580 | 0,2310 | 0,2310 | 0,3530 | 0,3430 | 2,8632 | 2,8632 |
| 53 | 580 | 0,1815 | 0,1815 | 0,3072 | 0,3370 | 2,8627 | 2,8627 |
| 61 | 600 | 0,1981 | 0,2081 | 0,3324 | 0,3320 | 2,866 | 2,8618 |
| 62 | 600 | 0,2089 | 0,1989 | 0,2745 | 0,2740 | 2,8648 | 2,8648 |
| 63 | 600 | 0,2310 | 0,2310 | 0,3259 | 0,3179 | 2,8641 | 2,8641 |
| 71 | 620 | 0,2088 | 0,2088 | 0,3304 | 0,3304 | 2,8626 | 2,8626 |
| 72 | 620 | 0,2310 | 0,2540 | 0,2970 | 0,3201 | 2,8632 | 2,8632 |
| 73 | 620 | 0,1981 | 0,1981 | 0,3203 | 0,3103 | 2,8656 | 2,8656 |
| 81 | 640 | 0,1655 | 0,1880 | 0,2970 | 0,3202 | 2,8611 | 2,8611 |
| 82 | 640 | 0,2302 | 0,1970 | 0,2540 | 0,3300 | 2,8618 | 2,8618 |
| 83 | 640 | 0,2214 | 0,1841 | 0,2305 | 0,2740 | 2,8621 | 2,8621 |
| 91 | 660 | 0,1654 | 0,1815 | 0,2530 | 0,2530 | 2,8639 | 2,8639 |
| 2 | 660 | 0,1586 | 0,1586 | 0,2952 | 0,2952 | 2,8604 | 2,8604 |
| 93 | 660 | 0,1778 | 0,1778 | 0,2631 | 0,2631 | 2,8590 | 2,859 |
| 14 | 680 | 0,1658 | 0,2310 | 0,3531 | 0,3031 | 2,8611 | 2,8611 |
| 15 | 680 | 0,2145 | 0,1980 | 0,3032 | 0,246 | 2,8625 | 2,8625 |
| 16 | 680 | 0,2314 | 0,2475 | 0,3401 | 0,2740 | 2,859 | 2,859 |
| 17 | 700 | 0,2122 | 0,2081 | 0,3102 | 0,2772 | 2,8614 | 2,8634 |
| 18 | 700 | 0,1981 | 0,2181 | 0,3300 | 0,2640 | 2,8624 | 2,8614 |
| 19 | 700 | 0,1752 | 0,1852 | 0,3400 | 0,3400 | 2,8609 | 2,8609 |

Продолжение таблицы 4.1.10

| | | | | | | | |
|----|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 24 | 720 | 0,1984 | 0,1984 | 0,3300 | 0,3300 | 2,8646 | 2,8646 |
| 25 | 720 | 0,2375 | 0,2375 | 0,3630 | 0,3630 | 2,8625 | 2,8625 |
| 26 | 720 | 0,2007 | 0,2027 | 0,3395 | 0,3395 | 2,8653 | 2,8653 |
| 27 | 740 | 0,2293 | 0,2193 | 0,3270 | 0,3071 | 2,8653 | 2,8653 |
| 28 | 740 | 0,2089 | 0,2089 | 0,3301 | 0,3254 | 2,8649 | 2,8649 |
| 29 | 740 | 0,1899 | 0,1999 | 0,3394 | 0,3374 | 2,8642 | 2,8642 |
| 34 | 760 | 0,1836 | 0,1836 | 0,3302 | 0,3328 | 2,866 | 2,866 |
| 35 | 760 | 0,2089 | 0,1989 | 0,2937 | 0,2973 | 2,8646 | 2,8646 |
| 36 | 760 | 0,1980 | 0,2080 | 0,3031 | 0,3376 | 2,8650 | 2,865 |
| 37 | 780 | 0,1980 | 0,1984 | 0,3390 | 0,297 | 2,8639 | 2,8639 |
| 38 | 780 | 0,2310 | 0,2310 | 0,3205 | 0,3206 | 2,8648 | 2,8628 |
| 39 | 780 | 0,1782 | 0,1782 | 0,2970 | 0,2905 | 2,8656 | 2,8656 |
| 44 | 800 | 0,1980 | 0,1980 | 0,3040 | 0,3204 | 2,8646 | 2,8646 |
| 45 | 800 | 0,1750 | 0,1750 | 0,2970 | 0,297 | 2,8657 | 2,8657 |
| 46 | 800 | 0,1820 | 0,1820 | 0,3201 | 0,3341 | 2,8640 | 2,864 |
| 47 | 820 | 0,1652 | 0,1752 | 0,3300 | 0,3300 | 2,8656 | 2,8656 |
| 48 | 820 | 0,1914 | 0,2014 | 0,3386 | 0,3301 | 2,8646 | 2,8646 |
| 49 | 820 | 0,1980 | 0,1980 | 0,3179 | 0,3309 | 2,864 | 2,864 |
| 54 | 840 | 0,1757 | 0,1757 | 0,2970 | 0,2970 | 2,8649 | 2,8649 |
| 55 | 840 | 0,1854 | 0,1854 | 0,3300 | 0,3300 | 2,8646 | 2,8646 |
| 56 | 840 | 0,1981 | 0,1981 | 0,3359 | 0,3309 | 2,8639 | 2,8639 |
| 57 | 860 | 0,2180 | 0,1880 | 0,2902 | 0,297 | 2,8646 | 2,8646 |
| 58 | 860 | 0,1887 | 0,1987 | 0,3240 | 0,3290 | 2,8653 | 2,8653 |
| 59 | 860 | 0,1973 | 0,1823 | 0,386 | 0,3560 | 2,8642 | 2,8642 |
| 64 | 880 | 0,1652 | 0,1652 | 0,3530 | 0,3630 | 2,8646 | 2,8646 |
| 65 | 880 | 0,1980 | 0,1980 | 0,3300 | 0,330 | 2,8651 | 2,8651 |
| 66 | 880 | 0,1900 | 0,1900 | 0,3650 | 0,3450 | 2,8674 | 2,8674 |

Продолжение таблицы 4.1.10

| | | | | | | | |
|----|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 67 | 900 | 0,2440 | 0,2440 | 0,3501 | 0,3301 | 2,8646 | 2,8646 |
| 68 | 900 | 0,1650 | 0,1650 | 0,3407 | 0,3387 | 2,8639 | 2,8639 |
| 69 | 900 | 0,1815 | 0,1771 | 0,3293 | 0,3273 | 2,8656 | 2,8656 |

Таблица 4.1.11 – Средние значения уширения дифракционных максимумов линии (110) и линии (220), параметра кристаллической решетки в зависимости от температуры отпуска. Серия эксперимента №1

| $T_{\text{отп}}$, °C | $B_{110 \text{ сред}}$, град | $B_{220 \text{ сред}}$, град | $a_{\text{ сред}}$, Å |
|--------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| 500 | 0,2196 | 0,275167 | 2,863367 |
| 520 | 0,195167 | 0,302967 | 2,8644 |
| 540 | 0,202467 | 0,296367 | 2,864167 |
| 560 | 0,228133 | 0,323233 | 2,865 |
| 580 | 0,22 | 0,3302 | 2,863233 |
| 600 | 0,212667 | 0,310933 | 2,864967 |
| 620 | 0,212633 | 0,3159 | 2,8638 |
| 640 | 0,2057 | 0,2605 | 2,861667 |
| 660 | 0,167267 | 0,270433 | 2,8611 |
| 680 | 0,2039 | 0,332133 | 2,860867 |
| 700 | 0,195167 | 0,326733 | 2,861567 |
| 720 | 0,2122 | 0,344167 | 2,864133 |
| 740 | 0,209367 | 0,332167 | 2,8648 |
| 760 | 0,196833 | 0,309 | 2,8652 |
| 780 | 0,2024 | 0,318833 | 2,864767 |
| 800 | 0,185 | 0,307033 | 2,864767 |
| 820 | 0,184867 | 0,328833 | 2,864733 |
| 840 | 0,1864 | 0,320967 | 2,864467 |

Продолжение таблицы 4.1.11

| | | | |
|-----|----------|----------|--------|
| 860 | 0,201333 | 0,3334 | 2,8647 |
| 880 | 0,1844 | 0,349333 | 2,8657 |
| 900 | 0,196833 | 0,340033 | 2,8647 |

Таблица 4.1.12 – Средние значения уширения дифракционных максимумов линии (110) и линии (220), параметра кристаллической решетки в зависимости от температуры нагрева. Серия эксперимента №2.

| $T_{\text{отп}}$, °C | $B_{110 \text{ сред}}$, град | $B_{220 \text{ сред}}$, град | $a_{\text{ сред}}$, Å |
|--------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| 500 | 0,214167 | 0,2893 | 2,8637 |
| 520 | 0,201833 | 0,3003 | 2,863733 |
| 540 | 0,212467 | 0,296367 | 2,864367 |
| 560 | 0,228133 | 0,3159 | 2,8649 |
| 580 | 0,22 | 0,333467 | 2,863233 |
| 600 | 0,212667 | 0,307967 | 2,863567 |
| 620 | 0,2203 | 0,320267 | 2,8638 |
| 640 | 0,1897 | 0,308067 | 2,861667 |
| 660 | 0,172633 | 0,270433 | 2,8611 |
| 680 | 0,2255 | 0,274367 | 2,860867 |
| 700 | 0,2038 | 0,293733 | 2,8619 |
| 720 | 0,212867 | 0,344167 | 2,864133 |
| 740 | 0,209367 | 0,3233 | 2,8648 |
| 760 | 0,196833 | 0,322567 | 2,8652 |
| 780 | 0,202533 | 0,3027 | 2,8641 |
| 800 | 0,185 | 0,317167 | 2,864767 |
| 820 | 0,191533 | 0,330333 | 2,864733 |
| 840 | 0,1864 | 0,3193 | 2,864467 |

Продолжение таблицы 4.1.12

| | | | |
|-----|----------|----------|--------|
| 860 | 0,189667 | 0,327333 | 2,8647 |
| 880 | 0,1844 | 0,346 | 2,8657 |
| 900 | 0,195367 | 0,332033 | 2,8647 |

На рисунках 4.1.43 – 4.1.60 показаны минимумы при ~ 650 °С ширины линий (220) и (110), а также параметра решетки. Погрешность эксперимента по обеим сериям эксперимента не превышала 1,5 %.

Эти минимумы могут свидетельствовать об изменениях тонкой структуры железа при ~ 650 °С [164].

Особо отметим: если эксперимент вести с «шагом» в 40 – 50 °С, то минимум не обнаруживается. Следовательно, процессы предвыделения, происходящие в очень узком температурном интервале, приводят к изменениям тонкой структуры.

Резкое падение теплоемкости железа при ~ 650 °С тоже обнаруживается в очень узком температурном интервале [72] (рисунок 4.1.61). Этот выпад экспериментальной точки при ~ 650 °С на рисунке 4.1.61 не соответствует общепринятым представлениям о форме кривой теплоемкости [72].

Между тем кривая теплоемкость – температура в [72] построена с «шагом» в 100 °С. Построена она по данным Холецко – признанного авторитета, но, повторимся, через каждые 100 °С. Поэтому и не может дать объективную картину происходящего при ~ 650 °С.

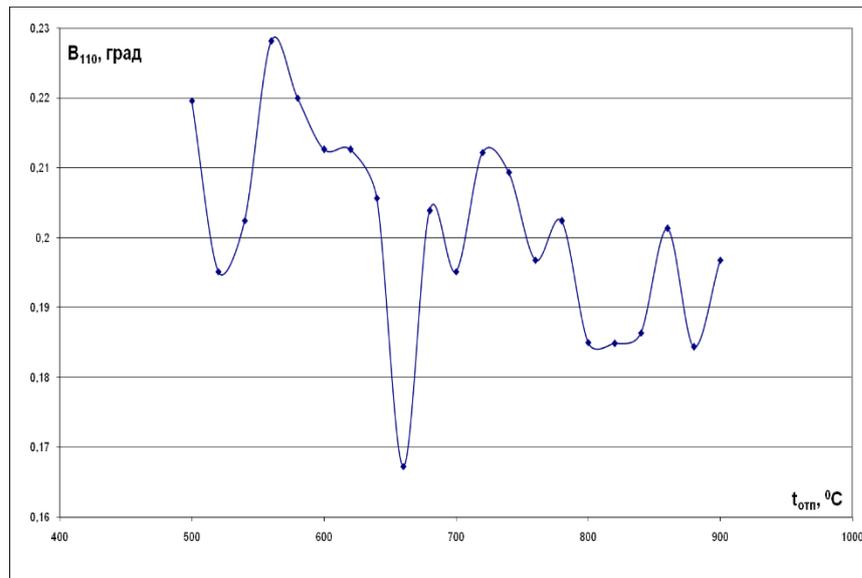


Рисунок 4.1.43 – Зависимость усредненного по трем точкам уширения дифракционных максимумов линий 110 (B_{110}) температуры отпуска чистого железа (0,008 %C). Предварительная закалка 1050 °C. Серия эксперимента №1

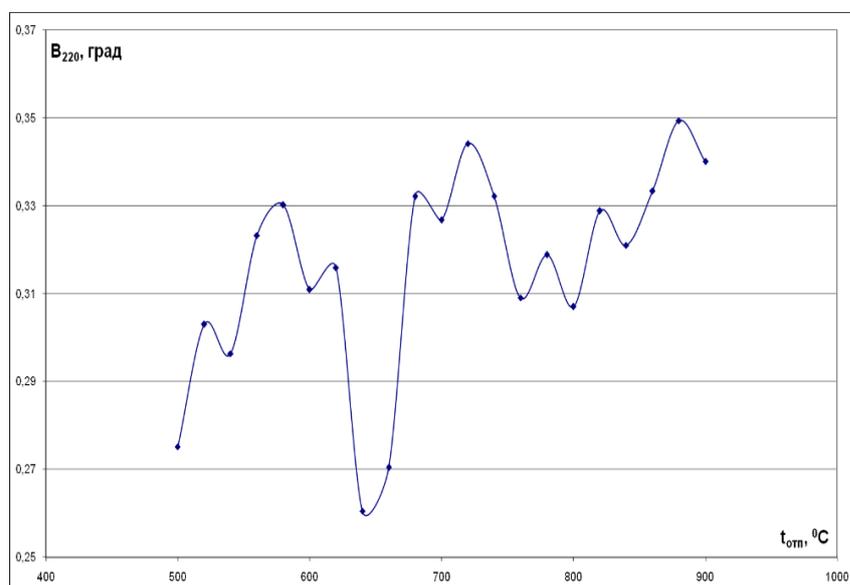


Рисунок 4.1.44 – Зависимость усредненного по трем точкам уширения дифракционных максимумов линии 220 (B_{220}) от температуры отпуска чистого железа (0,008 %C). Предварительная закалка 1050 °C. Серия эксперимента №1

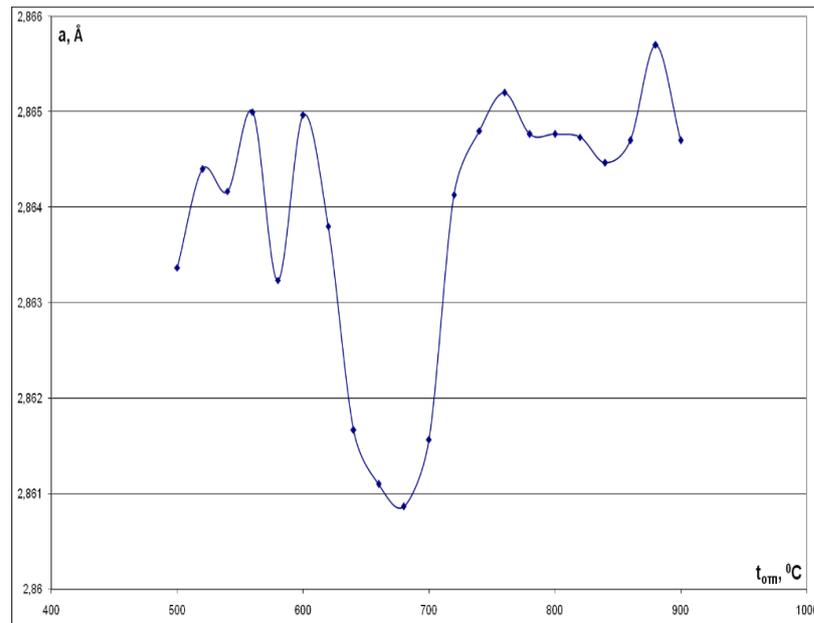


Рисунок 4.1.45 – Зависимость усредненного по трем точкам параметра решетки (a) от температуры отпуска чистого железа (0,008 %C). Предварительная закалка 1050 °C. Серия эксперимента №1

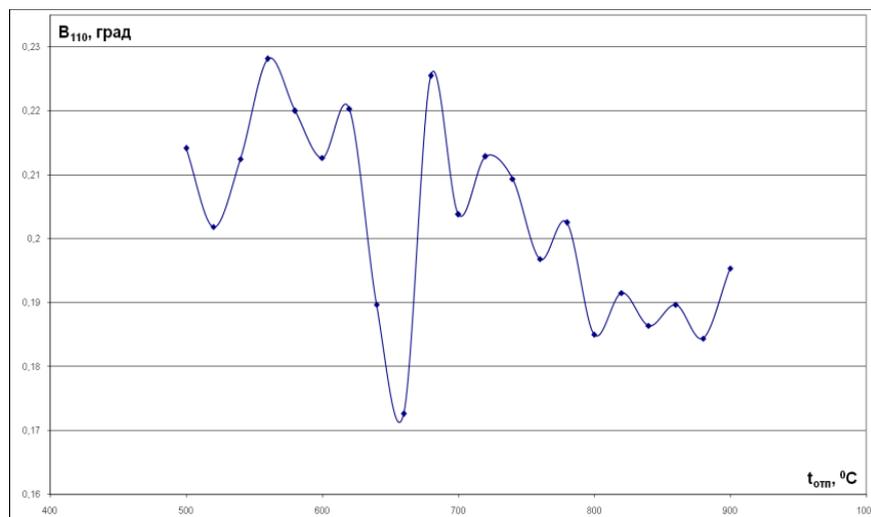


Рисунок 4.1.46 – Зависимость усредненного по трем точкам уширения дифракционных максимумов линии 110 (B_{110}) от температуры отпуска чистого железа (0,008 %C). Предварительная закалка 1050 °C. Серия эксперимента №2

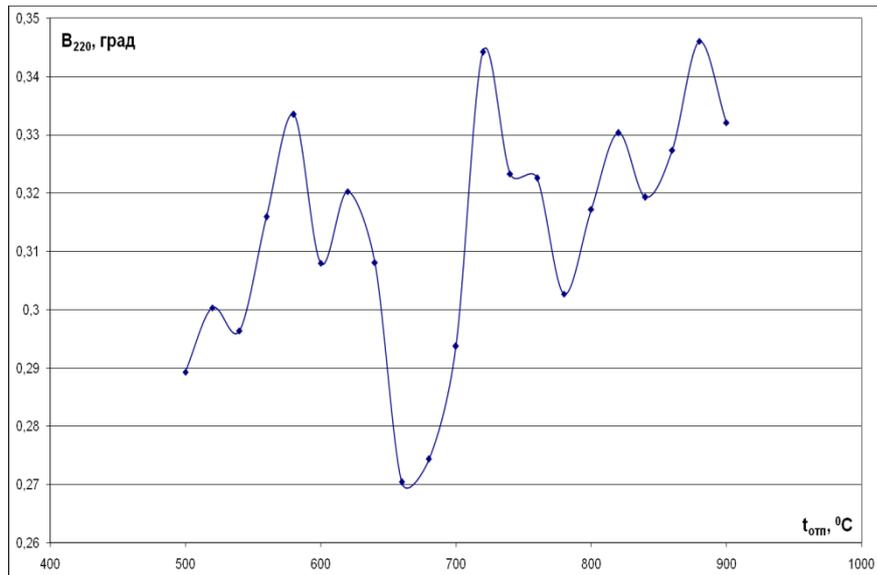


Рисунок 4.1.47 – Зависимость усредненного по трем точкам уширения дифракционных максимумов линии 220 (B_{220}) от температуры отпуска чистого железа (0,008 %C). Предварительная закалка 1050 °C. Серия эксперимента №2

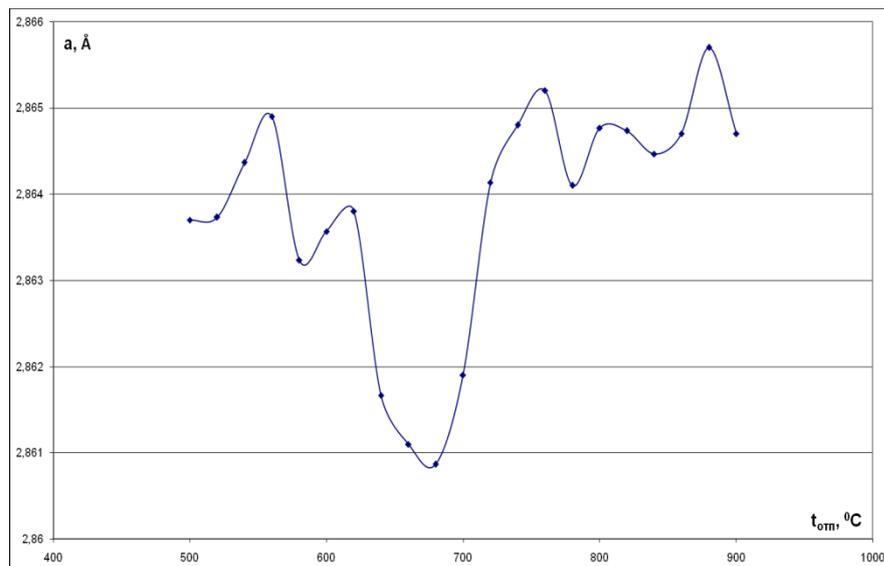


Рисунок 4.1.48 – Зависимость усредненного по трем точкам параметра решетки (a) от температуры отпуска чистого железа (0,008 %C). Предварительная закалка 1050 °C. Серия эксперимента №2

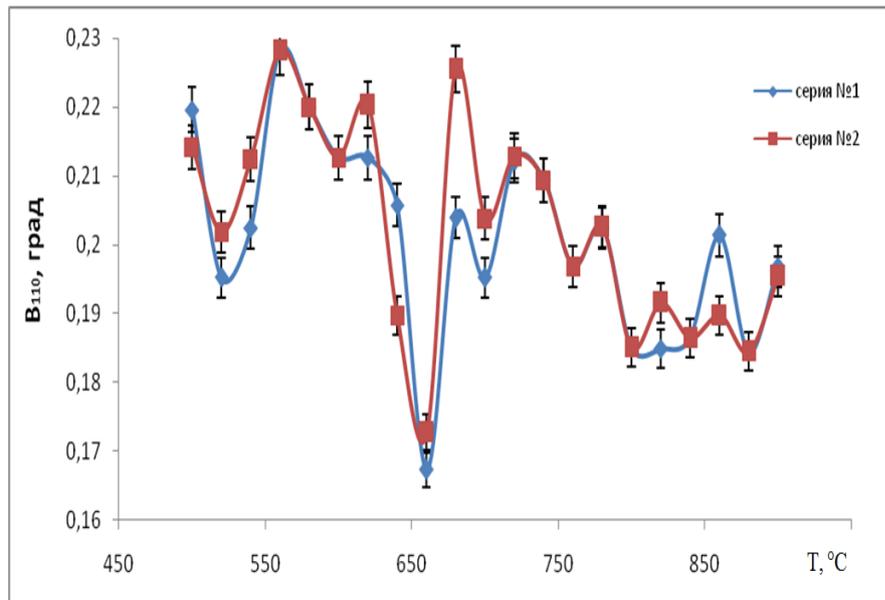


Рисунок 4.1.49 – Зависимость усредненного по трем точкам уширения дифракционным максимумов линии 110 (V_{110}) от температуры отпуска чистого железа (0,008 %C). Предварительная закалка 1050 °C. Серия эксперимента №1 и №2

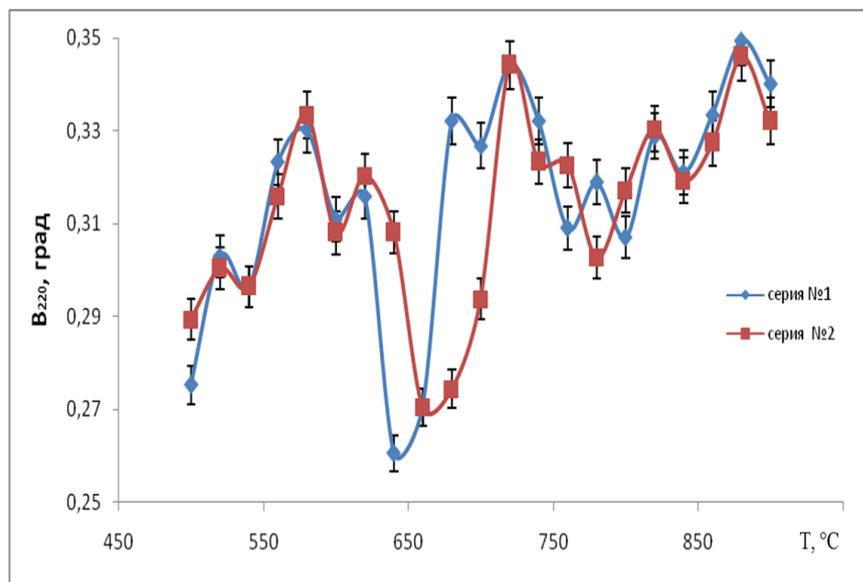


Рисунок 4.1.50 – Зависимость усредненного по трем точкам уширения дифракционных максимумов линии 220 (V_{220}) от температуры отпуска чистого железа (0,008 %C). Предварительная закалка 1050 °C. Серия эксперимента №1 и №2

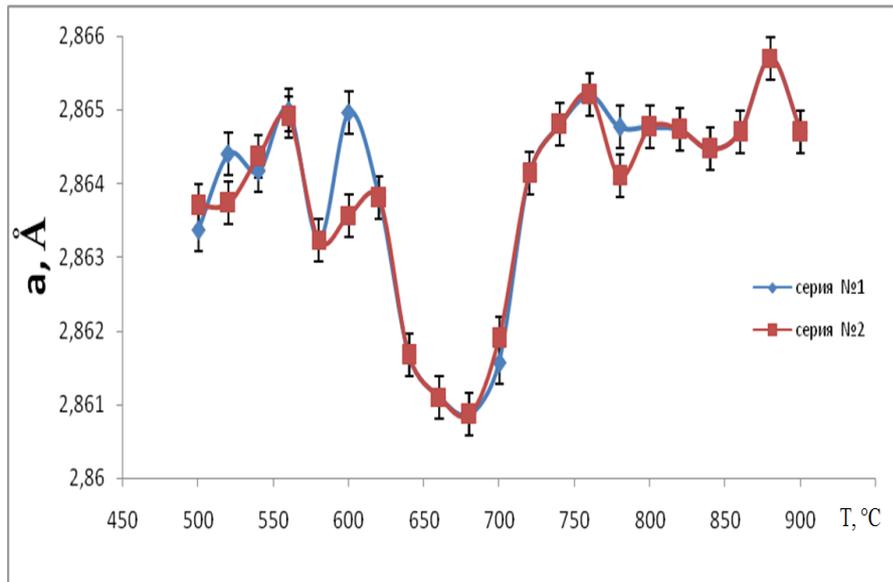


Рисунок 4.1.60 – Зависимость усредненного по трем точкам параметра решетки (a) от температуры отпуска чистого железа (0,008 %C). Предварительная закалка 1050 °C. Серия эксперимента №1 и №2

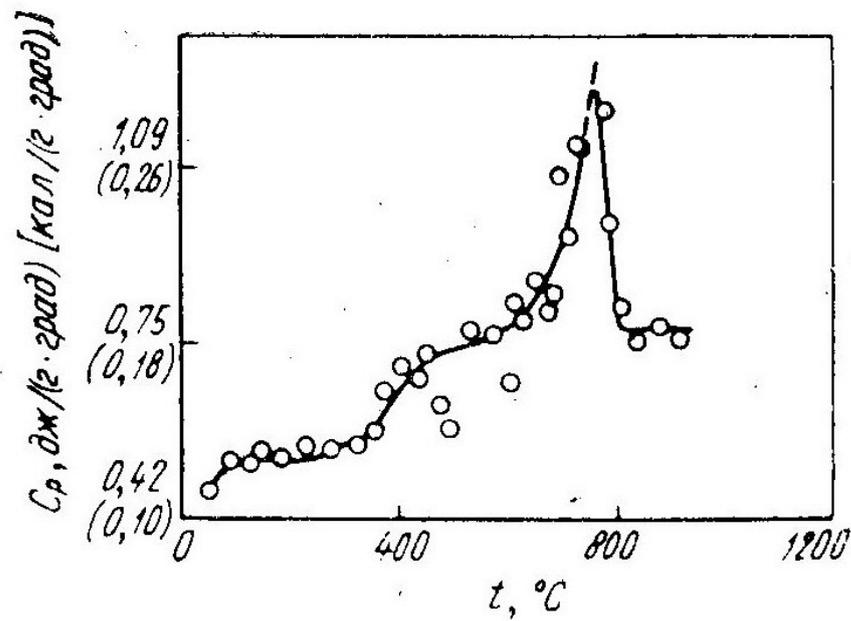


Рисунок 4.1.61 – Зависимость теплоемкости железа от температуры из определений энтальпии [72]

4.1.15 Совместное рентгеноструктурное исследование железа (0,008 % С) и сталей 20, 45, 12ХНВА, 38ХНЗМФА и ХВГ после закалки (~ 900 °С), нагрева на 670 °С с ускоренным охлаждением и последующим отпуском при 560 – 710 °С

Поскольку в сталях 20, 45, 12ХНВА, 38ХНЗМФА и ХВГ ~ 95 % атомов железа, то проведено их совместное исследование с железом (0,008 % С) [172, 173]. Чтобы исключить влияние фазового наклепа при обычной закалке от ~ 900 °С, параллельно изучали влияние отпуска после нагрева от 670 °С с ускоренным охлаждением. Закалку и отпуск (560 – 710 °С, 1 час, через каждые 30 °С) проводили в соляных ваннах «Обуховского завода». Исследование проводили по 2-м образцам на каждый режим термической обработки.

Рентгеноструктурный анализ проводили с помощью дифрактометра ДРОН-2 с диаграммным потенциометром. Скорость вращения счетчика составляла 2 град/мин, а скорость диаграммной ленты – 1800 мм/час. В качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка с медным анодом. Ускоряющее напряжение 25 кВт, ток устанавливался в пределах от 10 до 25 мА в зависимости от марки исследуемой стали. Предел измерения и постоянную времени экспериментально подбирали для каждого образца стали, таким образом, чтобы исследуемые рентгеновские профили имели достаточную ширину и интенсивность в интервале 60 – 90 относительных единиц. По стандартным методикам определяли параметр решетки и ширину рентгеновских линий. Режимы термической обработки приведены в таблице 4.1.13, а результаты измерения параметра решетки и ширины линий (110) и (220) в таблицах 4.1.14 – 4.1.16.

Таблица 4.1.13 – Режимы термической обработки

| Марка стали | № образца | Режим термической обработки |
|-------------|-----------|--------------------------------|
| 12ХНВА | 12 1 | Закалка 900 °С, 30 минут, вода |
| | 12 2 | Нагрев 670°С, 30 минут, вода |

Продолжение таблицы 4.1.13

| | | |
|---------------------------------|------|---------------------------------|
| | 12 3 | Закалка 900 °С, 30 минут, вода |
| | 12 4 | Нагрев 670 °С, 30 минут, вода |
| 38ХНЗМФА | 38 1 | Нагрев 870 °С, 30 минут, вода |
| | 38 2 | Нагрев 670 °С, 30 минут, вода |
| | 38 3 | Закалка 870 °С, 30 минут, вода |
| | 38 4 | Нагрев 670 °С, 30 минут, вода |
| ХВГ | ХВ 1 | Закалка 810 °С, 30 минут, вода |
| | ХВ 2 | Нагрев 670 °С, 30 минут, вода |
| | ХВ 3 | Закалка 810 °С, 30 минут, вода |
| | ХВ 4 | Закалка 670 °С, 30 минут, вода |
| 20 | 20 1 | Закалка 900 °С, 30 минут, вода |
| | 20 2 | |
| 45 | 45 1 | Закалка 870 °С, 30 минут, вода |
| | 45 2 | |
| Чистое железо (0,008 % С) | 3 1 | Закалка 1050 °С, 30 минут, вода |
| | 3 2 | |
| | 4 1 | Закалка 1220 °С, 30 минут, вода |
| | 4 2 | |

Таблица 4.1.14 – Изменение уширения дифракционных максимумов линии (110) в зависимости от температуры нагрева

| № образца | закалка | нагрев 560 °С | нагрев 590 °С | нагрев 620 °С | нагрев 650 °С | нагрев 680 °С | нагрев 710 °С |
|-----------|----------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | В ₍₁₁₀₎ , град. | | | | | | |
| 12 1 | 0,16513 | 0,14115 | 0,11472 | 0,25537 | 0,17028 | 0,25848 | 0,21532 |
| 12 2 | 0,14554 | 0,13543 | 0,5577 | 0,25028 | 0,17721 | 0,20916 | 0,23477 |
| 12 3 | 0,15426 | 0,13409 | 0,13559 | 0,24467 | 0,18985 | 0,23935 | 0,23979 |
| 12 4 | 0,16453 | 0,13090 | 0,15473 | 0,29458 | 0,19294 | 0,20956 | 0,24259 |

Продолжение таблицы 4.1.14

| | | | | | | | |
|------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 38 1 | 0,16646 | 0,14004 | 0,13841 | 0,23800 | 0,19611 | 0,23614 | 0,28523 |
| 38 2 | 0,12337 | 0,13673 | 0,12056 | 0,25375 | 0,17078 | 0,25711 | 0,27860 |
| 38 3 | 0,17046 | 0,13697 | 0,15666 | 0,23537 | 0,19013 | 0,21801 | 0,28004 |
| 38 4 | 0,11485 | 0,12395 | 0,12214 | 0,25610 | 0,17697 | 0,30469 | 0,28008 |
| XB 1 | 0,24961 | 0,14799 | 0,16045 | 0,25977 | 0,19246 | 0,66372 | 0,59559 |
| XB 2 | 0,09728 | 0,13229 | 0,12334 | 0,25684 | 0,16150 | 0,69813 | 0,49372 |
| XB 3 | 0,34088 | 0,12942 | 0,13240 | 0,26834 | 0,17181 | 0,67532 | 0,46279 |
| XB 4 | 0,12021 | 0,12105 | 0,12174 | 0,24557 | 0,20365 | 0,72886 | 0,46067 |
| 20 1 | 0,16345 | 0,11705 | 0,3269 | 0,23472 | 0,18484 | 0,26572 | 0,21733 |
| 20 2 | 0,16305 | 0,12230 | 0,12281 | 0,22765 | 0,17789 | 0,25949 | 0,23822 |
| 45 1 | 0,15744 | 0,11732 | 0,12483 | 0,23429 | 0,17662 | 0,32311 | 0,27057 |
| 45 2 | 0,12939 | 0,11665 | 0,13227 | 0,25285 | 0,22940 | 0,32671 | 0,24053 |
| 3 1 | 0,10641 | 0,10278 | 0,11734 | 0,14846 | 0,14305 | 0,19822 | 0,20449 |
| 3 2 | 0,11974 | 0,10092 | 0,10767 | 0,19133 | 0,15585 | 0,20077 | 0,20568 |
| 4 1 | 0,10832 | 0,11167 | 0,10092 | 0,16708 | 0,15796 | 0,20201 | 0,18337 |
| 4 2 | 0,11041 | 0,10388 | 0,09721 | 0,18113 | 0,14688 | 0,18909 | 0,17337 |

Таблица 4.1.15 – Изменение уширения дифракционных максимумов линии (220) в зависимости от температуры нагрева

| № образца | закалка | нагрев | нагрев | нагрев | нагрев | нагрев | нагрев |
|----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | 560 °С | 590 °С | 620 °С | 650 °С | 680 °С | 710 °С |
| В ₍₂₂₀₎ , град. | | | | | | | |
| 12 1 | 0,37343 | 0,34117 | 0,31862 | 0,55417 | 0,40669 | 0,57408 | 0,46654 |
| 12 2 | 0,34282 | 0,33911 | 0,38182 | 0,61762 | 0,39474 | 0,46851 | 0,57279 |
| 12 3 | 0,37145 | 0,35213 | 0,33572 | 0,58245 | 0,41463 | 0,55315 | 0,57078 |
| 12 4 | 0,33971 | 0,34321 | 0,48879 | 0,59239 | 0,45779 | 0,46785 | 0,51300 |
| 38 1 | 0,40224 | 0,33824 | 0,35594 | 0,53411 | 0,46179 | 0,50579 | 0,60078 |
| 38 2 | 0,30078 | 0,32288 | 0,29008 | 0,57095 | 0,39346 | 0,55474 | 0,60720 |

Продолжение таблицы 4.1.15

| | | | | | | | |
|------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 38 3 | 0,42965 | 0,35586 | 0,39355 | 0,51002 | 0,45117 | 0,49177 | 0,60656 |
| 38 4 | 0,29038 | 0,29997 | 0,29227 | 0,56700 | 0,39869 | 0,68607 | 0,60774 |
| XB 1 | 0,62734 | 0,32503 | 0,37876 | 0,54413 | 0,43936 | 0,51785 | 0,50330 |
| XB 2 | 0,12635 | 0,27437 | 0,29094 | 0,53067 | 0,37656 | 0,49182 | 0,54138 |
| XB 3 | 0,96355 | 0,32599 | 0,29966 | 0,57559 | 0,38658 | 0,48698 | 0,49502 |
| XB 4 | 0,25261 | 0,27505 | 0,28949 | 0,49261 | 0,43624 | 0,48241 | 0,61741 |
| 20 1 | 0,43125 | 0,27696 | 0,27913 | 0,49767 | 0,40128 | 0,54264 | 0,44492 |
| 20 2 | 0,41279 | 0,26875 | 0,27985 | 0,51971 | 0,39900 | 0,55211 | 0,53066 |
| 45 1 | 0,36613 | 0,28290 | 0,28649 | 0,51264 | 0,39058 | 0,63004 | 0,46795 |
| 45 2 | 0,31154 | 0,28107 | 0,32687 | 0,51141 | 0,45553 | 0,60377 | 0,24010 |
| 3 1 | 0,23996 | 0,23291 | 0,24984 | 0,38291 | 0,35410 | 0,43057 | 0,50738 |
| 3 2 | 0,25973 | 0,24577 | 0,26031 | 0,41463 | 0,35788 | 0,44285 | 0,48011 |
| 4 1 | 0,25845 | 0,24215 | 0,25107 | 0,36429 | 0,33884 | 0,48230 | 0,42083 |
| 4 2 | 0,26862 | 0,24567 | 0,24720 | 0,41147 | 0,32954 | 0,43932 | 0,42149 |

Таблица 4.1.16 – Изменение параметра кристаллической решётки (a) в зависимости от температуры нагрева

| № образца | закалка | нагрев 560 °C | нагрев 590 °C | нагрев 620 °C | нагрев 650 °C | нагрев 680 °C | нагрев 710 °C |
|-----------|---------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | $a, \text{Å}$ | | | | | | |
| 12 1 | 2,86861 | 2,86647 | 2,86796 | 2,86370 | 2,86513 | 2,86173 | 2,85918 |
| 12 2 | 2,86562 | 2,86883 | 2,87263 | 2,86218 | 2,86523 | 2,86112 | 2,86054 |
| 12 3 | 2,87018 | 2,86725 | 2,86914 | 2,86273 | 2,86596 | 2,86275 | 2,86229 |
| 12 4 | 2,86765 | 2,86802 | 2,85473 | 2,86221 | 2,86494 | 2,86752 | 2,86189 |
| 38 1 | 2,87193 | 2,86687 | 2,86911 | 2,86300 | 2,86625 | 2,86227 | 2,86226 |
| 38 2 | 2,86900 | 2,86628 | 2,86706 | 2,86203 | 2,86512 | 2,85691 | 2,86091 |
| 38 3 | 2,87148 | 2,86562 | 2,86502 | 2,86558 | 2,86488 | 2,86042 | 2,86233 |
| 38 4 | 2,86990 | 2,86408 | 2,86698 | 2,86278 | 2,86455 | 2,85437 | 2,86197 |

Продолжение таблицы 4.1.16

| | | | | | | | |
|------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| XB 1 | 2,87473 | 2,86436 | 2,86324 | 2,86038 | 2,86256 | 2,85931 | 2,85922 |
| XB 2 | 2,85534 | 2,86483 | 2,86341 | 2,86208 | 2,86260 | 2,86996 | 2,85899 |
| XB 3 | 2,87491 | 2,86562 | 2,86543 | 2,86244 | 2,86300 | 2,85286 | 2,86024 |
| XB 4 | 2,86748 | 2,86486 | 2,86504 | 2,86157 | 2,86505 | 2,86106 | 2,86167 |
| 20 1 | 2,86855 | 2,86250 | 2,86389 | 2,85897 | 2,86207 | 2,85400 | 2,85738 |
| 20 2 | 2,86585 | 2,86288 | 2,86306 | 2,85840 | 2,86214 | 2,85838 | 2,85793 |
| 45 1 | 2,86438 | 2,86149 | 2,86355 | 2,86346 | 2,86153 | 2,85630 | 2,85911 |
| 45 2 | 2,86478 | 2,86171 | 2,86326 | 2,86028 | 2,86347 | 2,86022 | 2,85830 |
| 3 1 | 2,86226 | 2,86233 | 2,86196 | 2,86097 | 2,86091 | 2,85870 | 2,85656 |
| 3 2 | 2,86280 | 2,86165 | 2,86149 | 2,85982 | 2,86133 | 2,85848 | 2,85616 |
| 4 1 | 2,86071 | 2,86224 | 2,86153 | 2,85949 | 2,86025 | 2,85813 | 2,85612 |
| 4 2 | 2,86115 | 2,86232 | 2,86144 | 2,86008 | 2,86061 | 2,85591 | 2,85642 |

По данным таблиц 4.1.14 – 4.1.16 построены усредненные по двум точкам графики зависимости параметров тонкой структуры (ширины линий (110), (220) и параметра решетки) от температуры отпуска сталей 12ХНВА, 38ХНЗМФА, 20, 45 и железа (0,008 % С) после обычной закалки и нагрева с ускоренным охлаждением (рисунки 4.1.62 – 4.1.76).

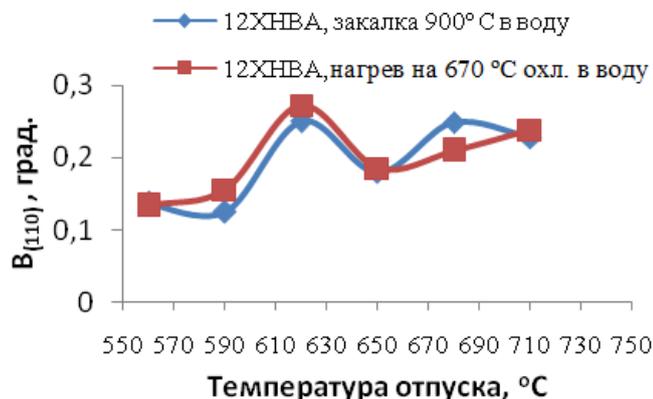


Рисунок 4.1.62 – Зависимость усредненного по двум точкам уширения дифракционных максимумов линии (110) от температуры отпуска для стали 12ХНВА

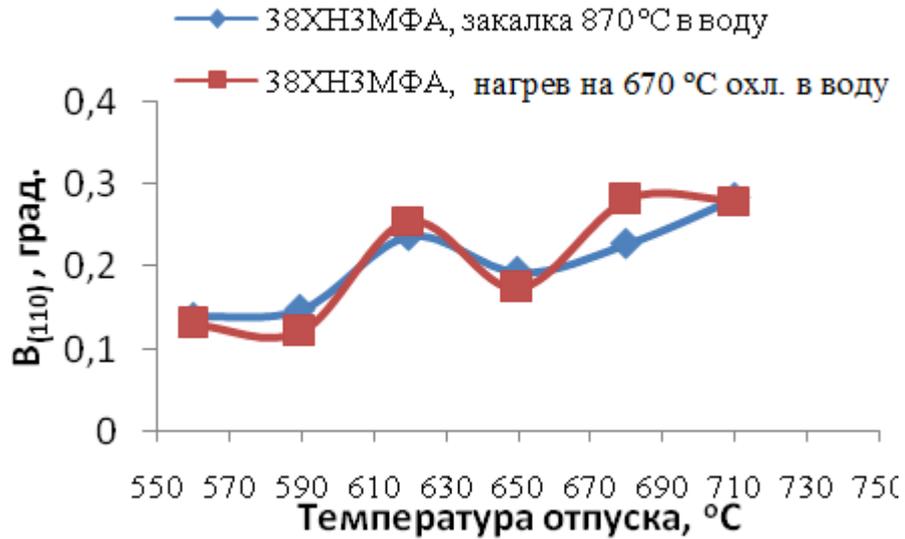


Рисунок 4.1.63 – Зависимость усредненного по двум точкам уширения дифракционных максимумов линии (110) от температуры отпуска для стали 38ХНЗМФА

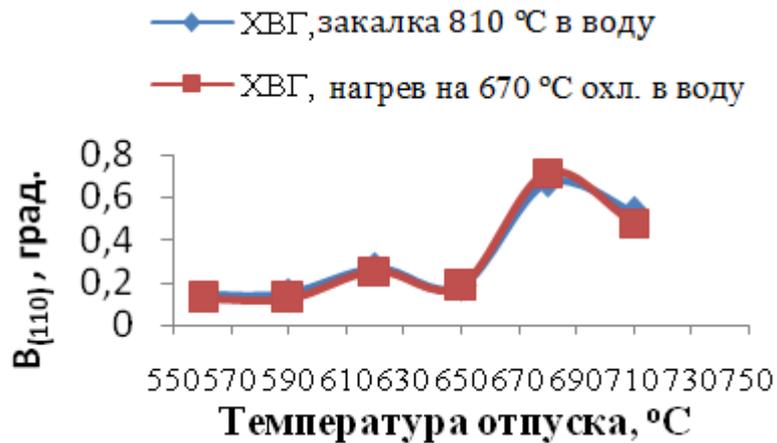


Рисунок 4.1.64 – Зависимость усредненного по двум точкам уширения дифракционных максимумов линии (110) от температуры отпуска для стали ХВГ

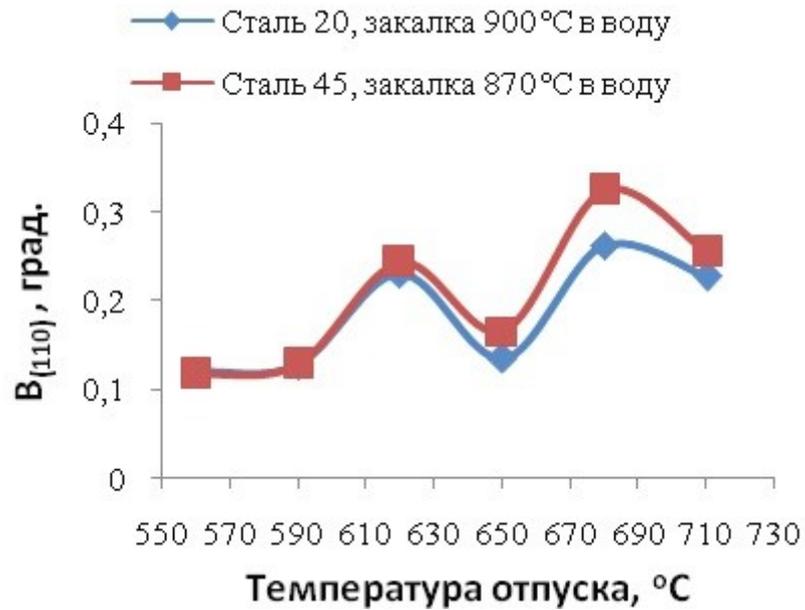


Рисунок 4.1.65 – Зависимость усредненного по двум точкам уширения дифракционных максимумов линии (110) от температуры отпуска для стали 20 и стали 45

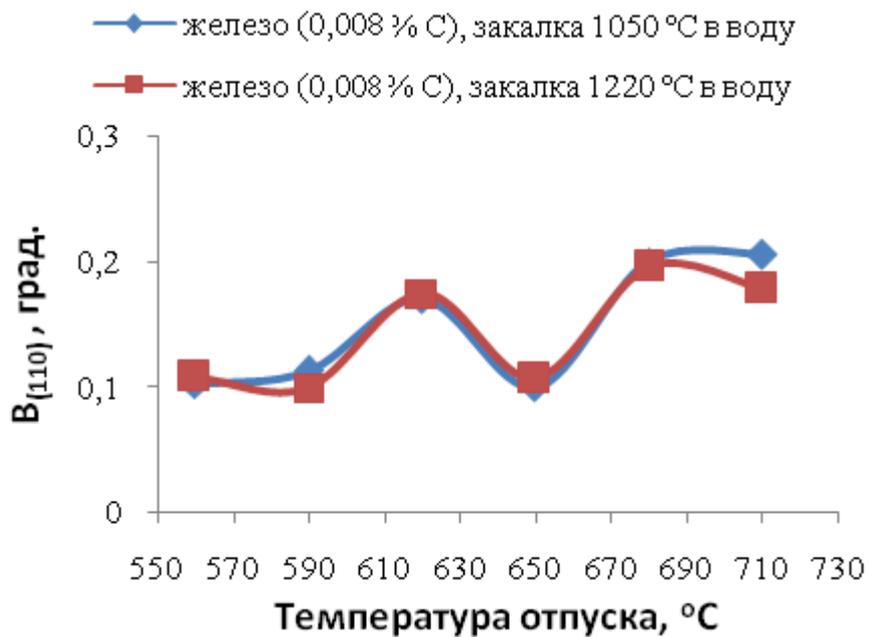


Рисунок 4.1.66 – Зависимость усредненного по двум точкам уширения дифракционных максимумов линии (110) от температуры отпуска для железа

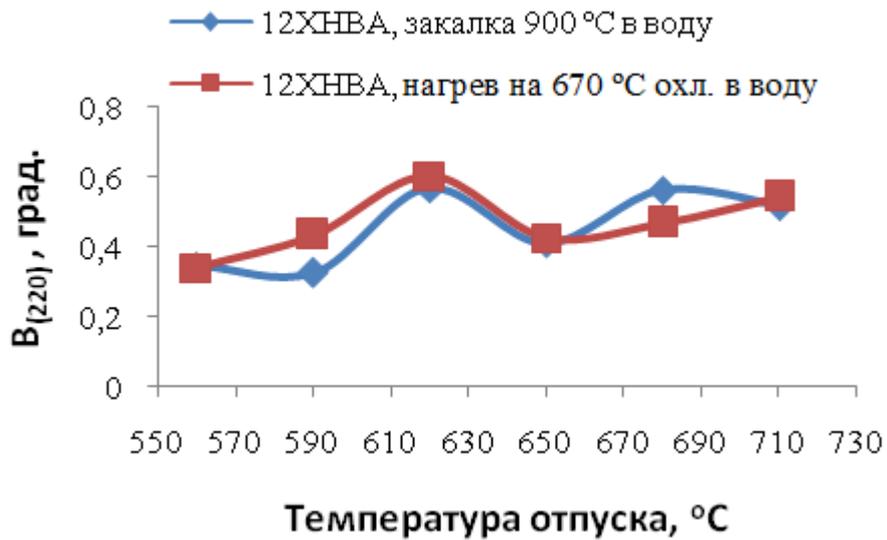


Рисунок 4.1.67 – Зависимость усредненного по двум точкам уширения дифракционных максимумов линии (220) от температуры отпуска для стали 12ХНВА

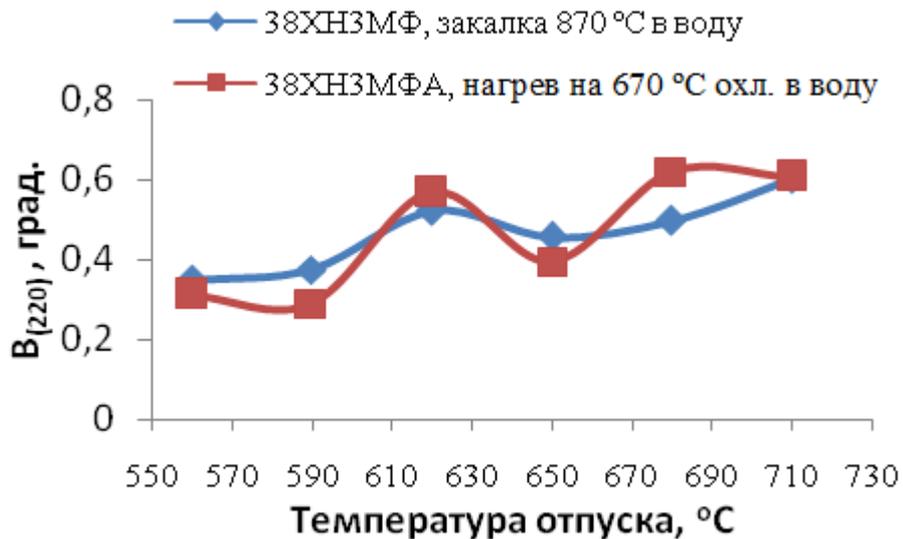


Рисунок 4.1.68 – Зависимость усредненного по двум точкам уширения дифракционных максимумов линии (220) от температуры отпуска для стали 38ХНЗМФА

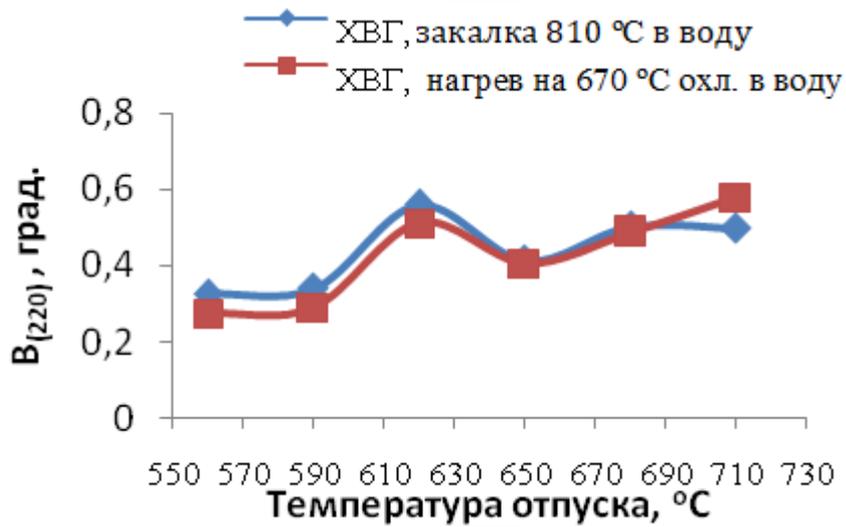


Рисунок 4.1.69 – Зависимость усредненного по двум точкам уширения дифракционных максимумов линии (220) от температуры отпуска для стали ХВГ

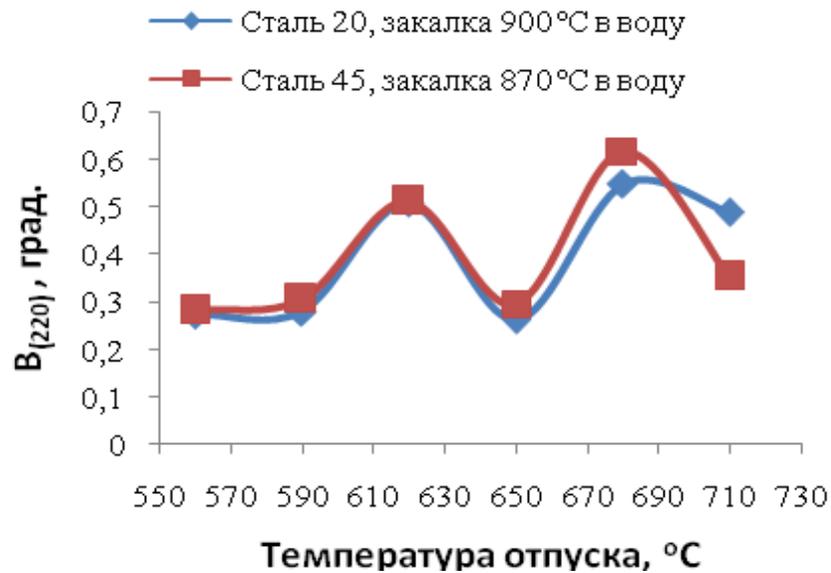


Рисунок 4.1.70 – Зависимость усредненного по двум точкам уширения дифракционных максимумов линии (220) от температуры отпуска для стали 20 и стали 45

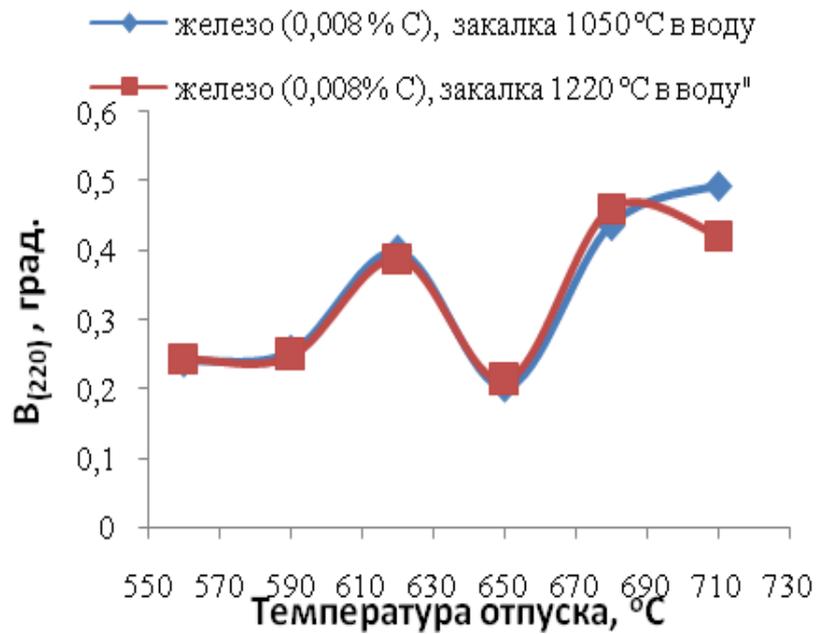


Рисунок 4.1.71 – Зависимость усредненного по двум точкам уширения дифракционных максимумов линии (220) от температуры отпуска для железа

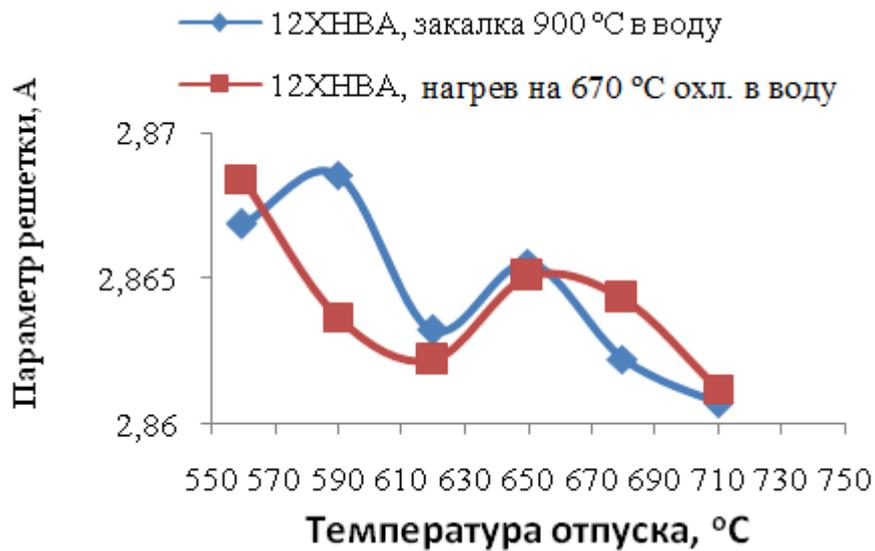


Рисунок 4.1.72 – Зависимость усредненного по двум точкам параметра кристаллической решётки от температуры отпуска для стали 12ХНВА

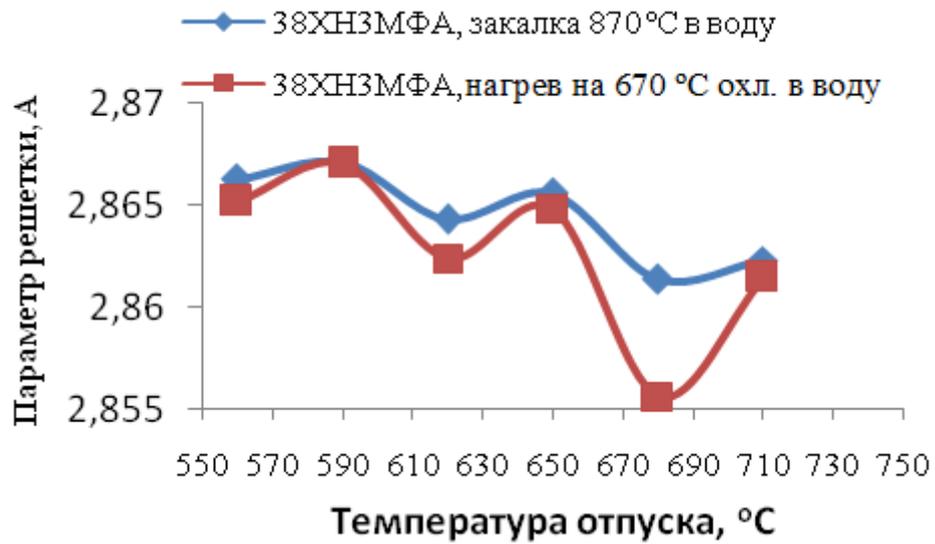


Рисунок 4.1.73 – Зависимость усредненного по двум точкам параметра кристаллической решётки от температуры отпуска для стали 38ХНЗМФА

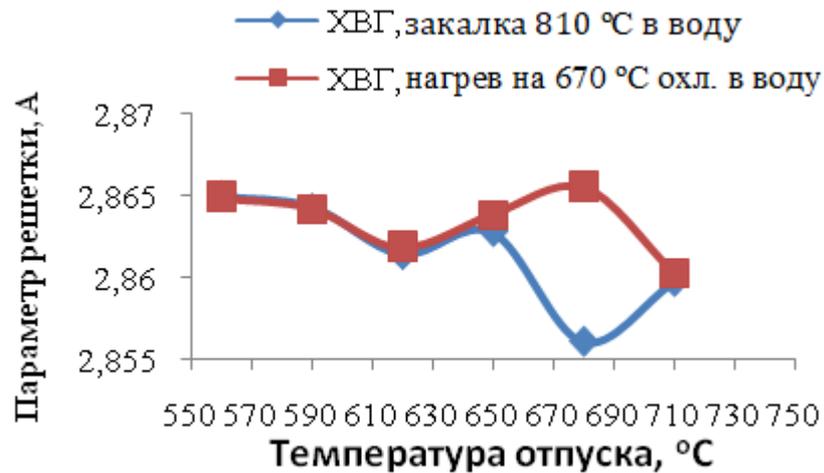


Рисунок 4.1.74 – Зависимость усредненного по двум точкам параметра кристаллической решётки от температуры отпуска для стали ХВГ

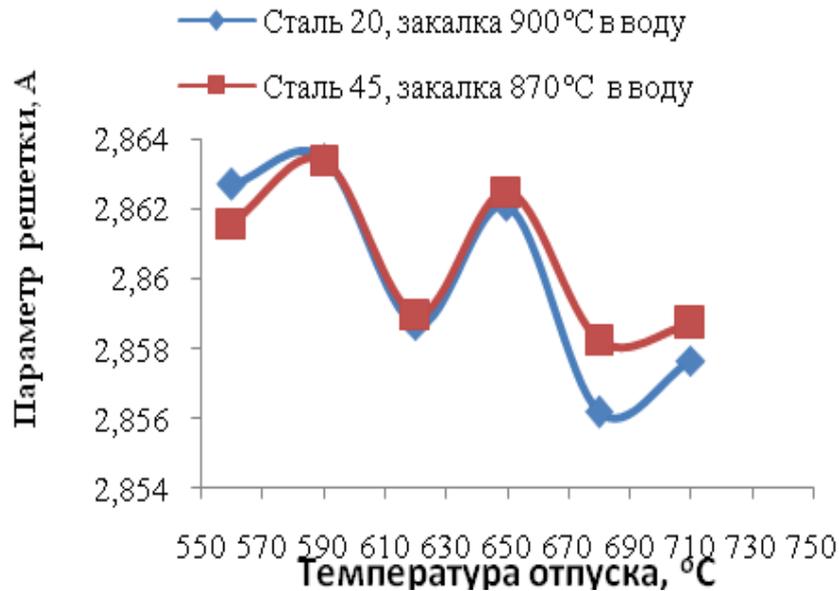


Рисунок 4.1.75 – Зависимость усредненного по двум точкам параметра кристаллической решётки от температуры отпуска для стали 20 и стали 45

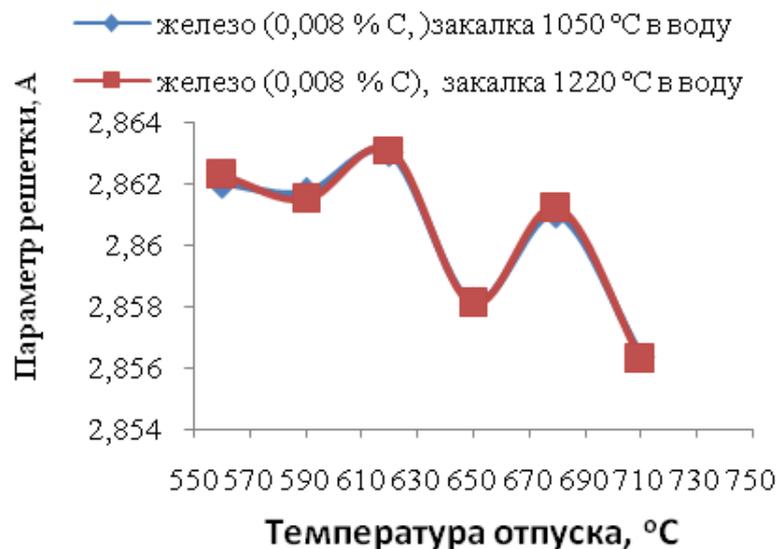


Рисунок 4.1.76 – Зависимость усредненного по двум точкам параметра кристаллической решетки от температуры отпуска для железа

Из рисунков 4.1.62 – 4.76 видно, что после отпуска при ~ 620 и ~ 660 °С наблюдаются экстремумы характеристик тонкой структуры (параметра решетки, ширины линий (110) и (220), как в сталях 20, 45, 12ХНВА, 38ХНЗМФА и ХВГ, так и в железе. При этом необходимо отметить существенный разброс экспериментальных данных.

Схематизированная зависимость параметров тонкой структуры дана на рисунке 4.1.77. Экстремумы наблюдаются как после обычной, так и субкритической (670 °С) закалки, то есть они не связаны с исходной (перед отпуском) структурой.

Полагаем, что это можно связать с превращением в тонкой структуре железа при ~ 650 °С.

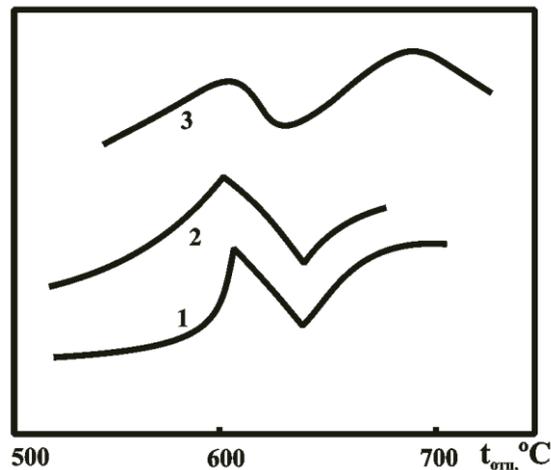


Рисунок 4.1.77 – Схематизированная зависимость ширины линии 110 (кр.1) и 220 (кр. 2) для железа (закалка от 1220 °С) и сталей 12ХНВА, 38ХН3МФА (закалка от ~ 970 °С или 670 °С), параметра кристаллической решетки железа и сталей 20, 40, 12ХНВА, 38ХН3МФА и ХВГ (кр. 3)

4.1.16 Исследование микроструктуры железа (0,008 % С) после отпуска при 580 – 680 °С

Все образцы железа после закалки от 1050 °С в воду подвергались отпуску в интервале температур 580 – 680 °С через каждые 20 °С (выдержка 2 часа). Термическая обработка закалка и отпуск проводили в соляных ваннах «Обуховского завода» [4].

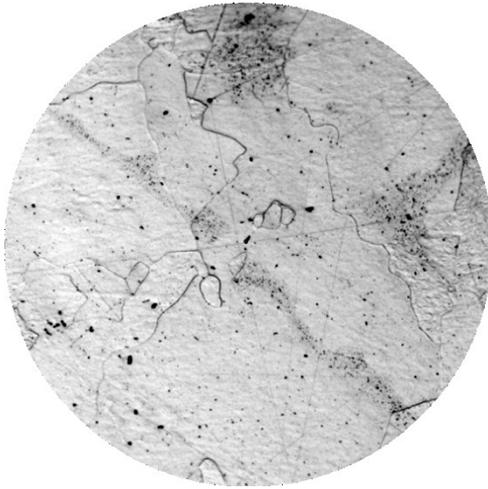
После травления образцов железа (0,008 % С) в 4 % HNO₃ в спирте проводилось исследование микроструктуры на оптическом микроскопе «Zeiss» и растровом электронном микроскопе JSM-7001F.

Из представленных на рисунке 4.1.78 микроструктур железа видно, что проведение отпуска в интервале 640 – 660 °С приводит к резкому усилению травимости границ зерен (выдержка для всех образцов в 4 % HNO₃ в спирте составляла 20 сек). Изменение травимости границ зерен объясняют «как относительным обогащением, так и относительным обеднением приграничных зон зерен какими-то элементами» [119]. Такая разная травимость зерен, несмотря на незначительное повышение температуры (на 20 °С) может, косвенно, свидетельствовать об ускорении диффузии, в интервале температур 640 – 660 °С, что в свою очередь приводит к «обогащению или обеднению приграничных зон какими-то элементами» [119].

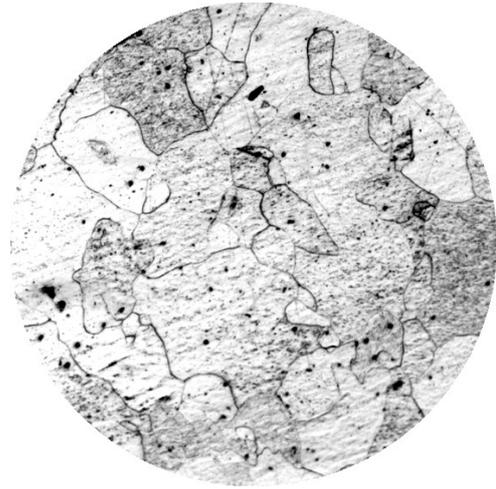
Ускоренная диффузия характерна для магнитного превращения, что позволяет, по аналогии, связать ускорение диффузионных процессов в железе при ~ 650 °С, с предполагаемыми процессами формирования в нем карбидной фазы [83].

Исследование на растровом электронном микроскопе проводилось на тех же образцах, что и на оптическом. Для исследования были выбраны образцы после отпуска 580, 620, 660 °С (рисунки 4.1.79 – 4.1.82).

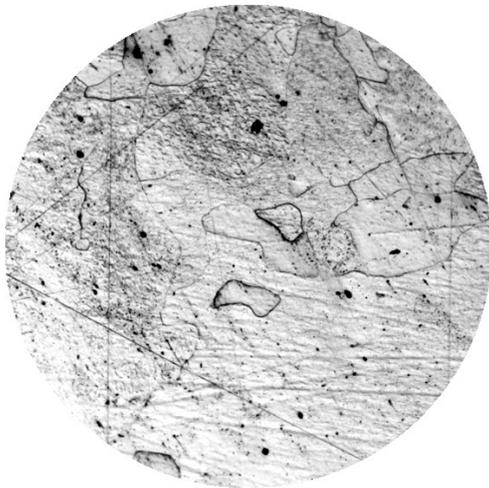
После отпуска при 660 °С наблюдается некоторая контрастность структуры (рисунок 4.1.79). При больших увеличениях (рисунок 4.1.82) после отпуска при 660 °С можно отметить повышенную травимость границ, которую авторы [119], связывают с образованием «борозд» по границам зерен, т.е. процессами формирования карбидной фазы. Данный факт, может быть косвенным подтверждением повышения травимости границ зерен при отпуске при ~ 650 °С, которая отчетливо фиксируется в оптическом микроскопе.



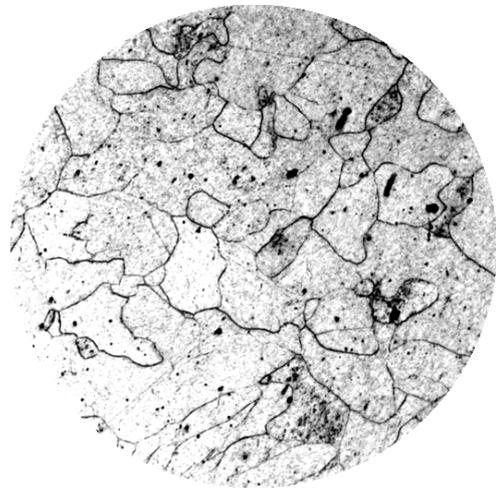
Отпуск 580 °С



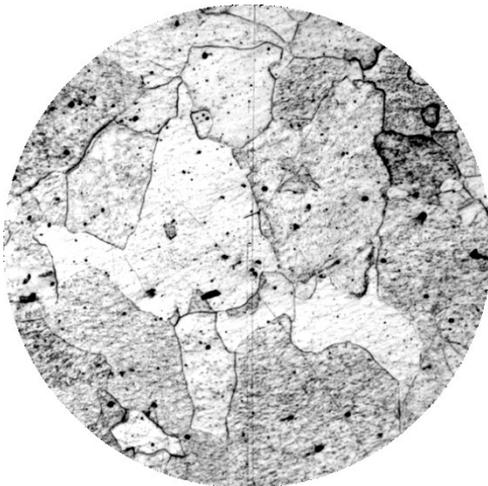
Отпуск 640 °С



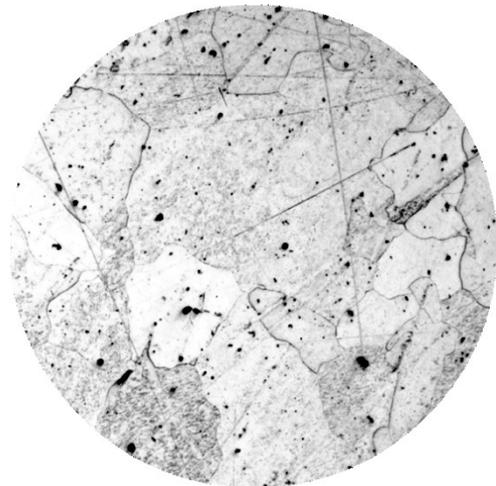
Отпуск 600 °С



Отпуск 660 °С

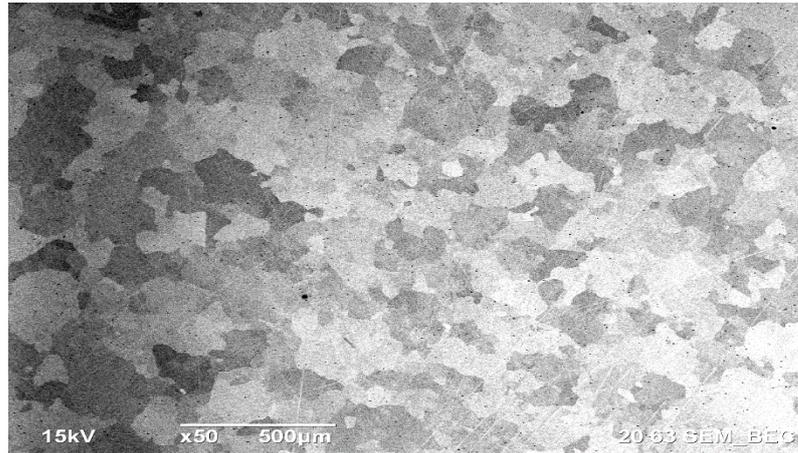


Отпуск 620 °С

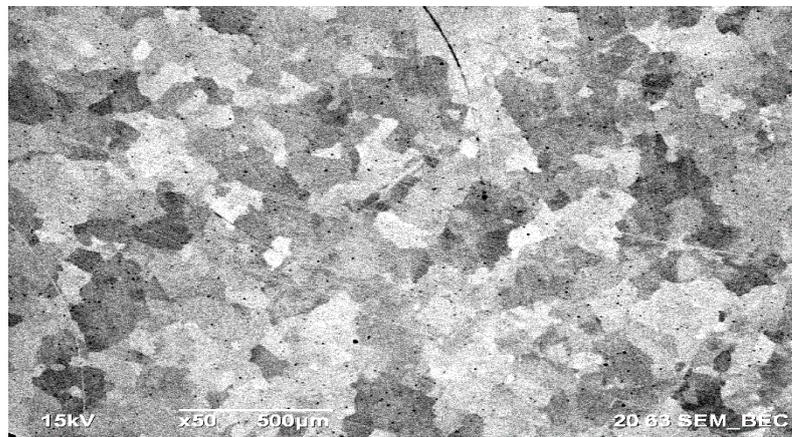


Отпуск 680 °С

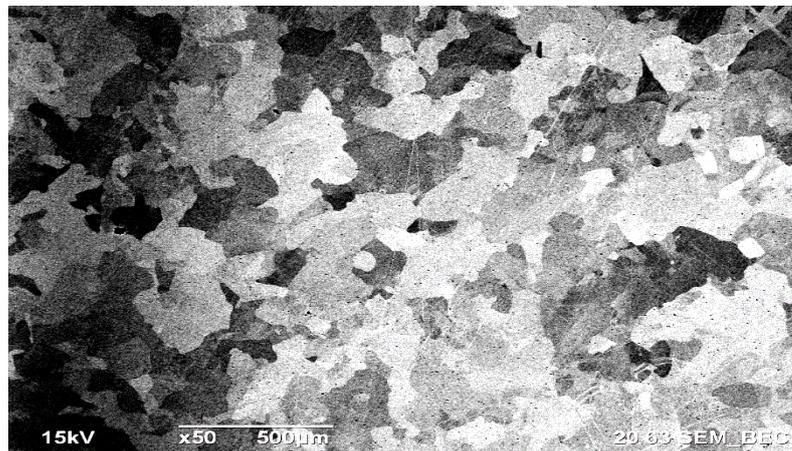
Рисунок 4.1.78 – Микроструктура чистого железа (0,008 % С) после закалки от 1050 °С (вода) и отпуска при 580 – 680 °С, x100



Отпуск 580 °С

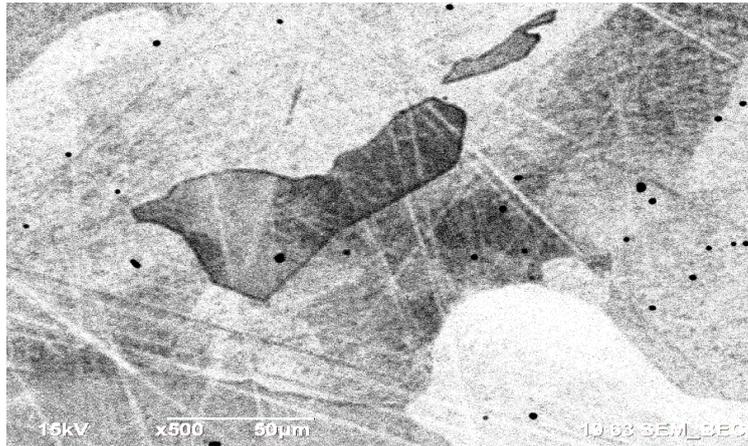


Отпуск 620 °С

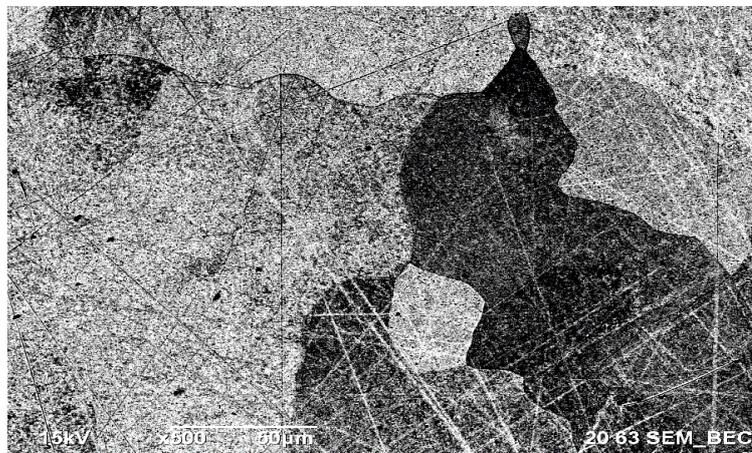


Отпуск 660 °С

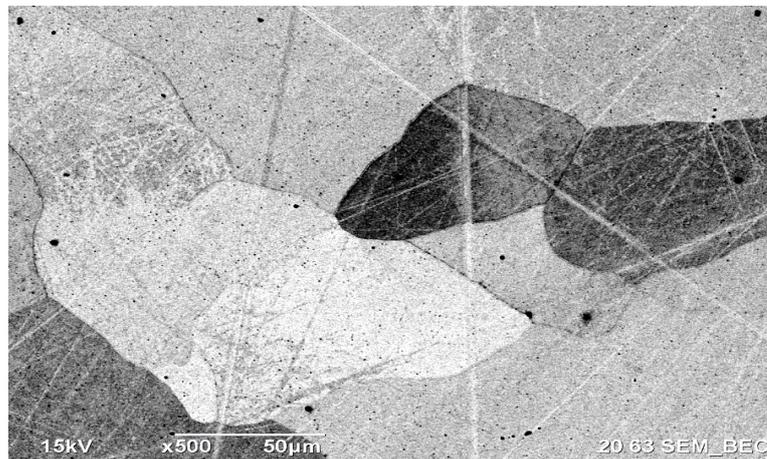
Рисунок 4.1.79 – Электронная микрофотография структуры чистого железа после закалки от 1050 °С (вода) и отпуска при 580 – 660 °С, выдержка 2 ч, x50



Отпуск 580 °С

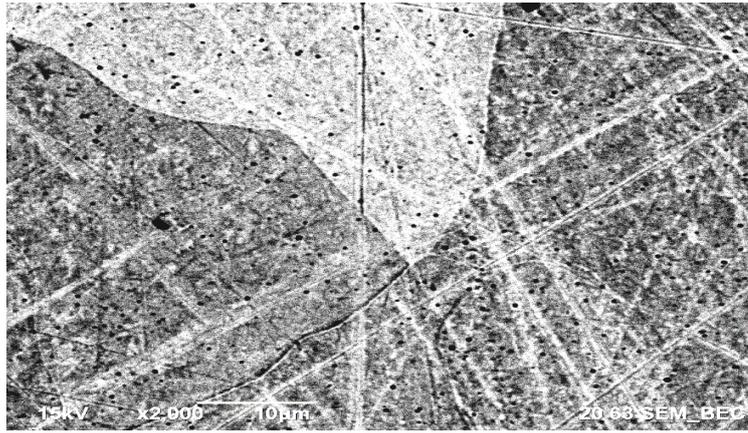


Отпуск 620 °С



Отпуск 660 °С

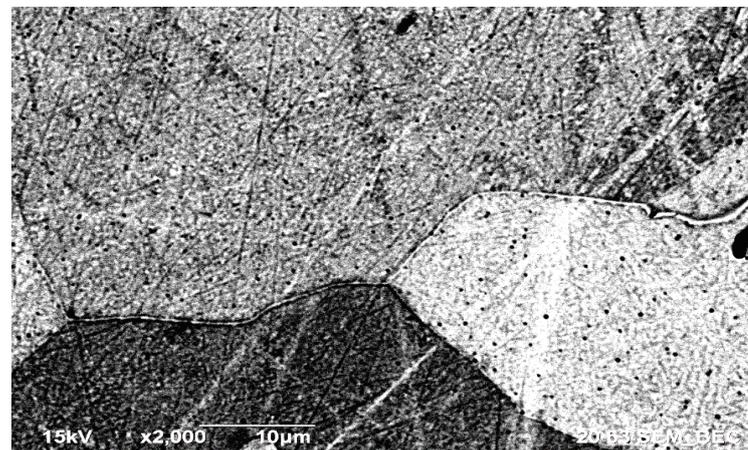
Рисунок 4.1.80 – Электронная микрофотография структуры чистого железа после закалки от 1050 °С (вода) и отпуска при 580 – 660 °С, выдержка 2 ч, x500



Отпуск 580 °С

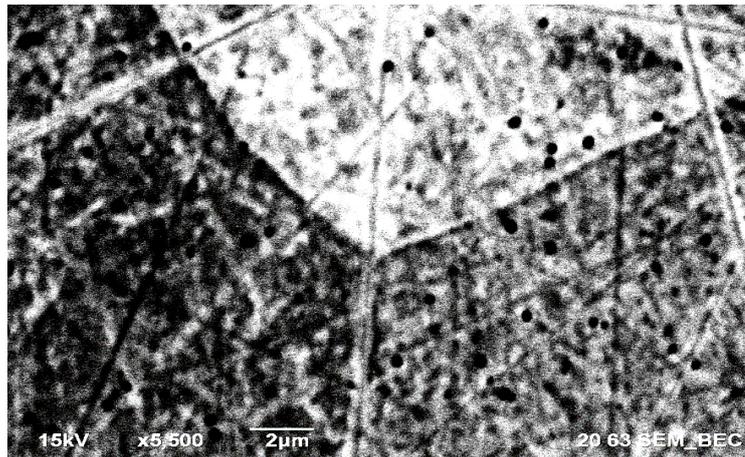


Отпуск 620 °С

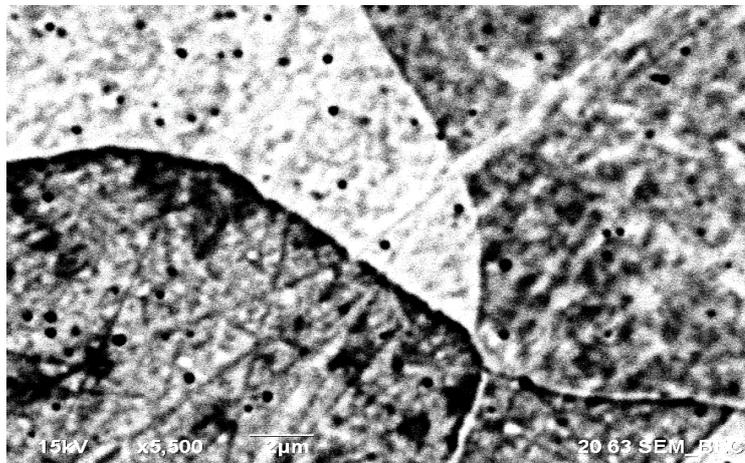


Отпуск 660 °С

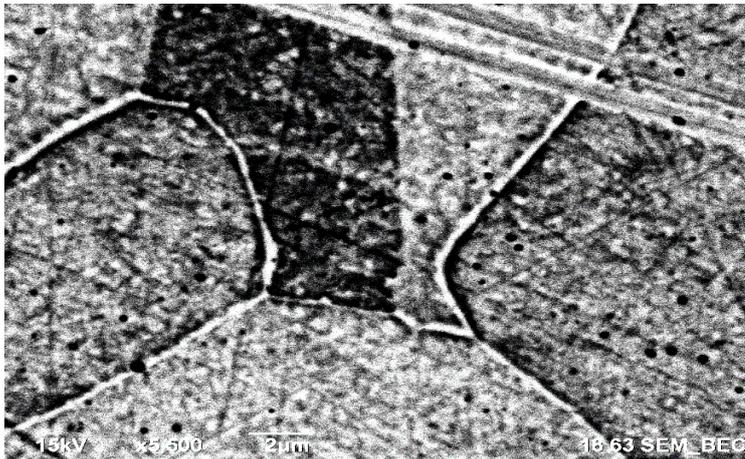
Рисунок 4.1.81 – Электронная микрофотография структуры чистого железа после закалки от 1050°C (вода) и отпуска при 580 – 660 °С, выдержка 2 ч, x2000



Отпуск 580 °С



Отпуск 620 °С



Отпуск 660 °С

Рисунок 4.1.82 – Электронная микрофотография структуры чистого железа после закалки от 1050 °С (вода) и отпуска при 580 – 660 °С, выдержка 2 ч, x5500

4.1.17 Исследование микроструктуры железа (0,008 % С) после изотермического превращения при 580 – 680 °С

Термическую обработку образцов проводили с нагревом в соляных ваннах «Обуховского завода» [4]. После нагрева на 850 °С (30 мин) образцы ($d = 20$, $L = 10$ мм) переносили в печи-ванны с температурами 580, 600, 620, 640, 660, 680 °С, выдерживали 2 часа, дальнейшее охлаждение проводили на воздухе.

После травления образцов железа (0,008 % С) в 4 % HNO_3 в спирте проводилось исследование микроструктуры на оптических микроскопах «Neophot» и «Leika», а также на растровом электронном микроскопе JSM-7001F с катодом Шоттки по стандартным методикам [4].

На рисунке 4.1.83 представлена микроструктура железа (0,008 % С) после нагрева (850 °С) и изотермической выдержки (2 ч) в интервале 580 – 680 °С (через каждые 20 °С) [4].

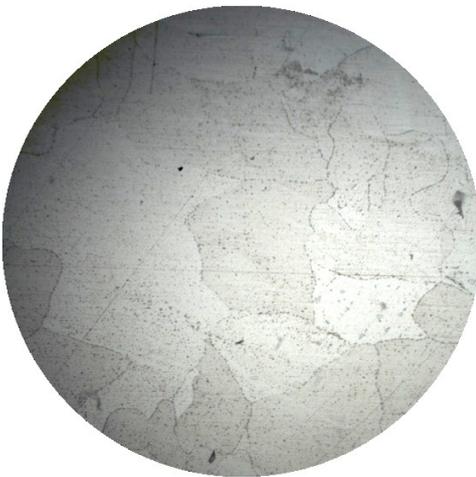
Максимальная контрастность зерен железа (все образцы выдерживали в 4 % HNO_3 в спирте в течение 20 сек) достигается при отпуске 640 °С (рисунок 4.83). Контрастная травимость является признаком кристаллографического совершенства отдельных зерен, которые под разными углами к кристаллографическим плоскостям пересекаются с плоскостью шлифа. Это «совершенство» можно связать с предполагаемым превращением в железе.



580 °C



640 °C



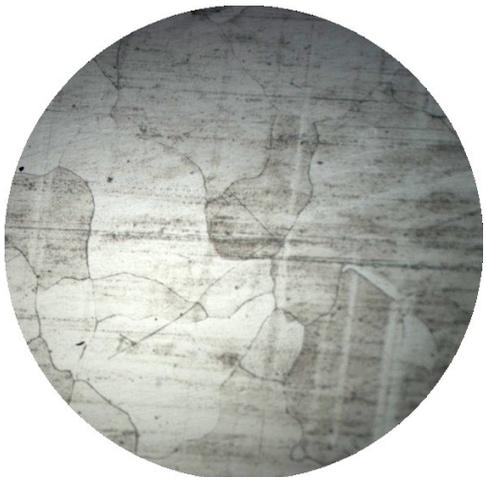
600 °C



660 °C



620 °C



680 °C

Рисунок 4.1.83 – Микроструктура чистого железа (0,008 % C) после нагрева на 850 °C и изотермической выдержки (2 ч) при 580 – 680 °C, x200

Была поставлена еще одна серия экспериментов. Образцы (0,008 % С) после нагрева на 850 °С переносили в печи-ванны нагретые на 580, 620, 640 и 680 °С, выдерживали 2 часа. Исследование проводили на трех образцах на каждый режим.

Из представленных на рисунке 4.1.93 микроструктурах железа видно, что изотермическая выдержка при 620 – 640 °С (рисунок 4.1.84 б, е, к, в, ж, л) приводит к резкому измельчению зерна по сравнению с выдержками при 580 °С (рисунок 4.1.84 а, д, и) и 680 °С (рисунок 4.1.84 г, з, м).

Измельчение зерна отчетливо фиксируется как в оптическом (рисунок 4.1.84), так и в электронном микроскопе (рисунок 4.1.85, рисунок 4.1.86). При больших увеличениях (5500 крат) наблюдается повышенная травимость границ зерен после выдержки при 640 °С (рисунок 4.1.87, рисунок 4.1.88), что связано с выделением карбидной фазы по границам зерен, которая приводит к торможению роста зерен. Таким образом при температуре 640 °С повышается диффузионная подвижность атомов. Такое ускорение диффузии возможно в тех случаях, когда имеет место превращение.

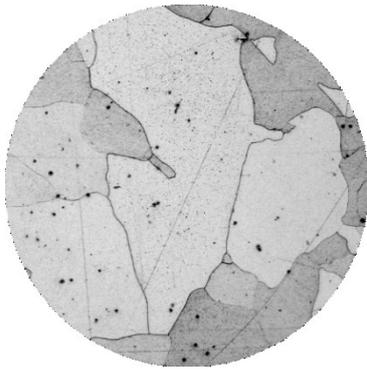
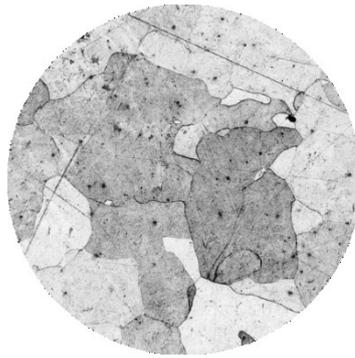
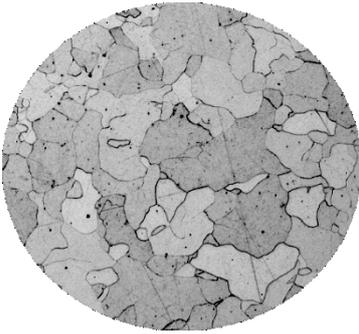
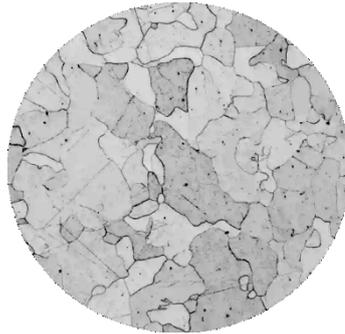
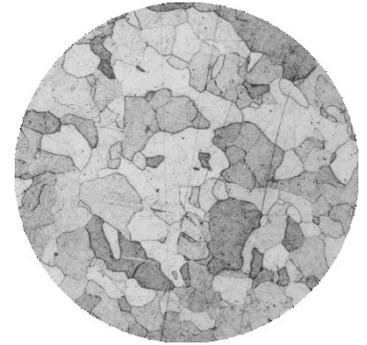
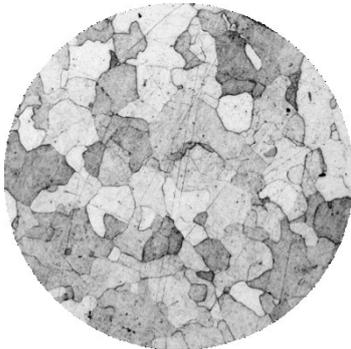
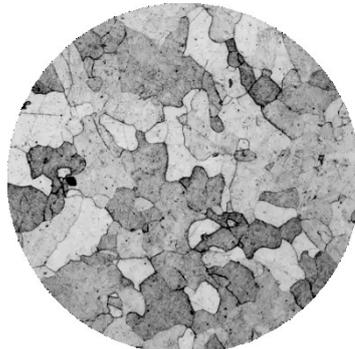
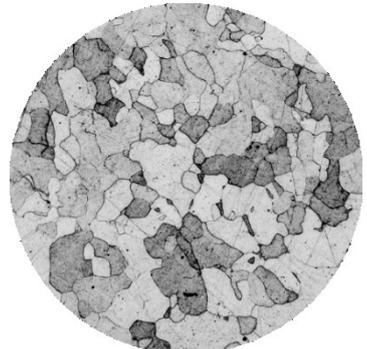
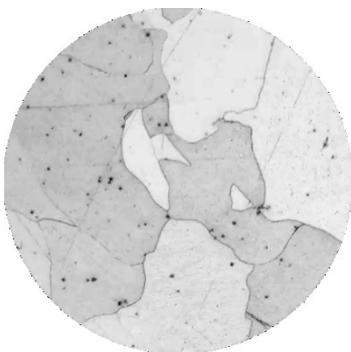
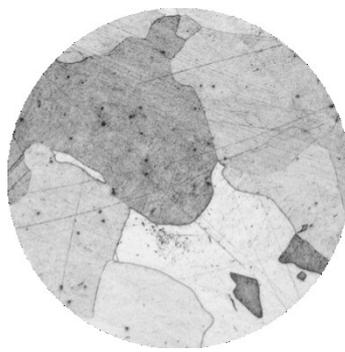
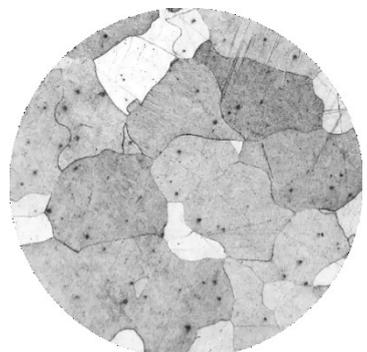
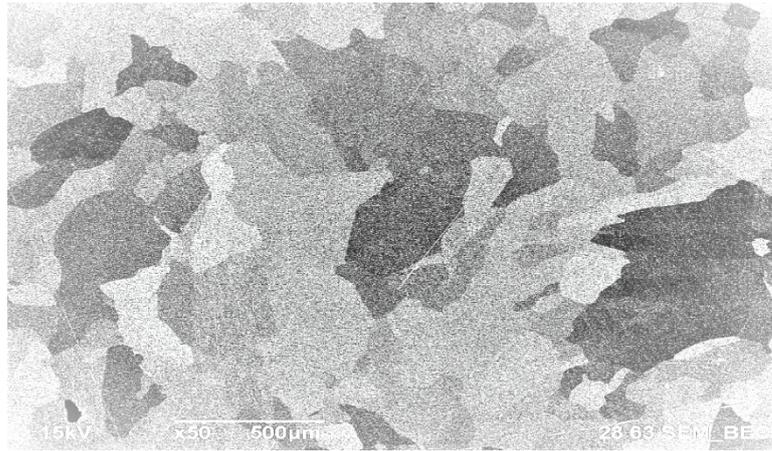
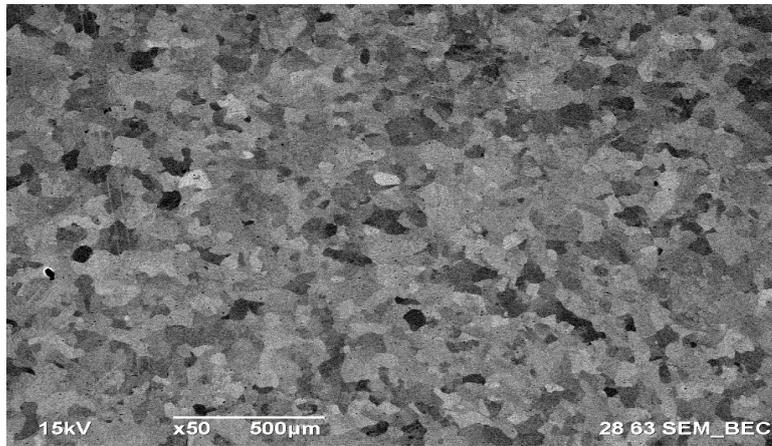
*a* 580 °C*д* 580 °C*и* 580 °C*б* 620 °C*е* 620 °C*к* 620 °C*в* 640 °C*ж* 640 °C*л* 640 °C*з* 680 °C*з* 680 °C*м* 680 °C

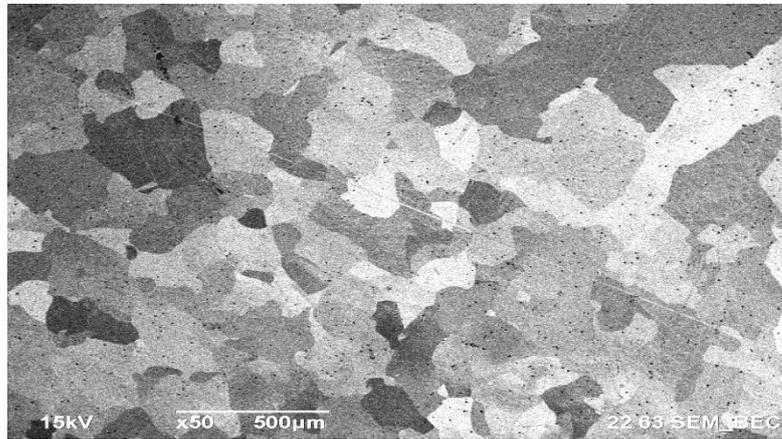
Рисунок 4.1.84 – Микроструктура чистого железа после нагрева на 850 °C и изотермической выдержки (2 ч) при 580 – 680 °C, x100



580 °C

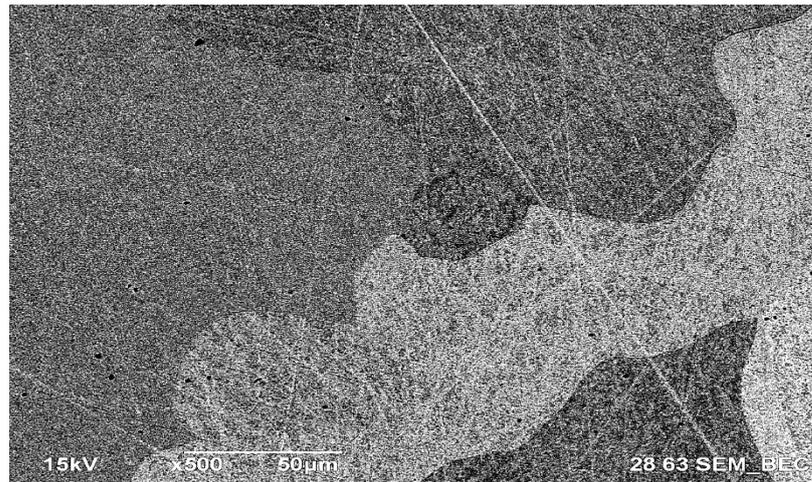


640 °C

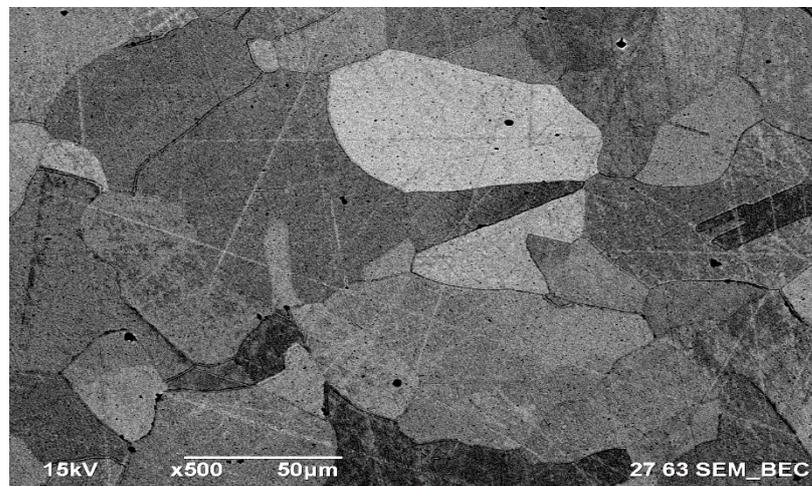


680 °C

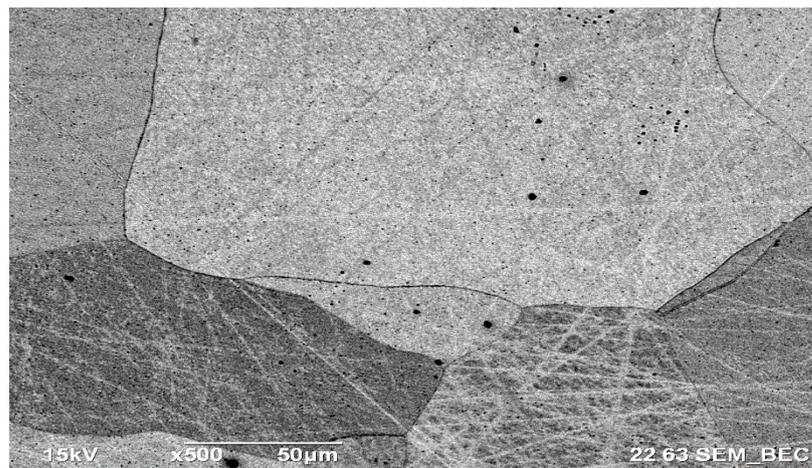
Рисунок 4.1.85 – Электронная микрофотография структуры чистого железа после нагрева на 850 °C и изотермической выдержки (2 ч) при 580 – 680 °C, x50



580 °C

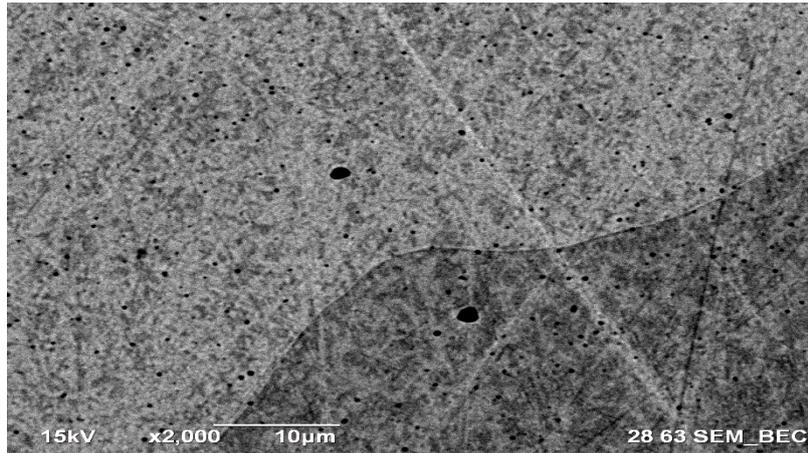


640 °C

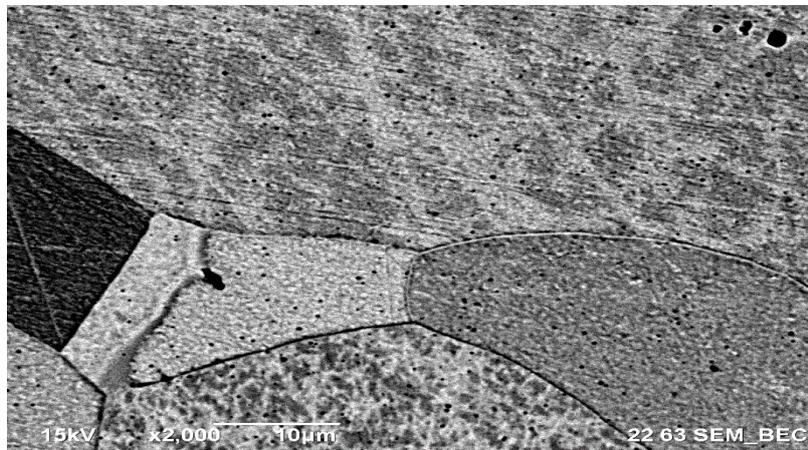


680 °C

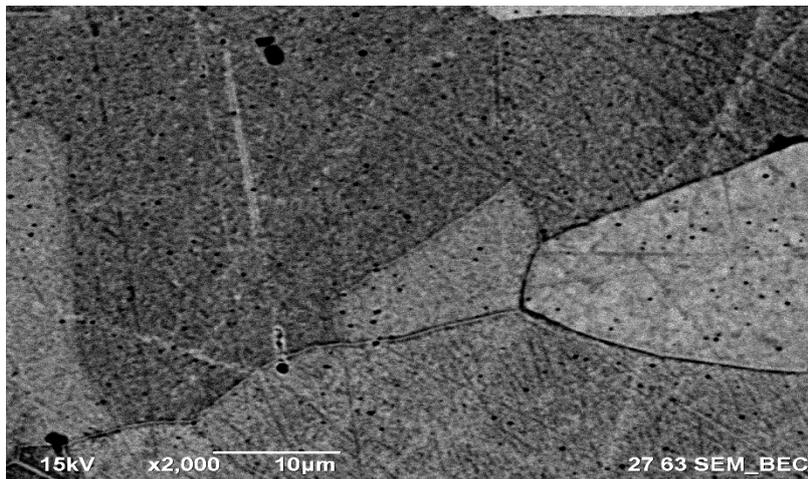
Рисунок 4.1.86 – Электронная микрофотография структуры чистого железа после нагрева на 850 °C и изотермической выдержки (2 ч) при 580 – 680 °C, x500



580 °C

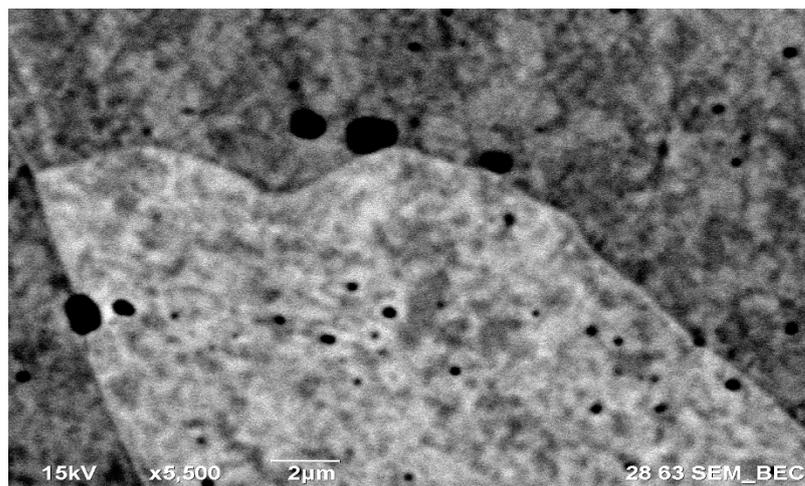


640 °C

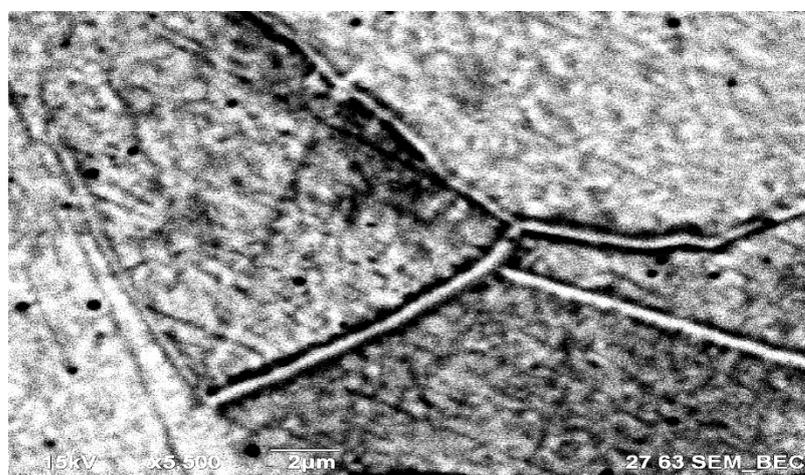


680 °C

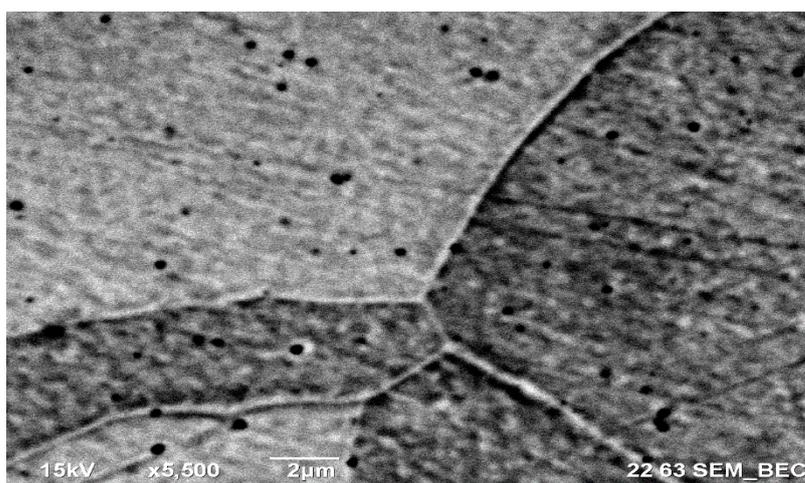
Рисунок 4.1.87 – Электронная микрофотография структуры чистого железа после нагрева на 850 °C и изотермической выдержки (2 ч) при 580 – 680 °C, x2000



580 °C



640 °C



680 °C

Рисунок 4.1.88 – Электронная микрофотография структуры чистого железа после нагрева на 850 °C и изотермической выдержки (2 ч) при 580 – 680 °C, x5500

4.2 Особенности изменения физико-механических свойств в железе и сталях вблизи температуры 450 °С

4.2.1 Обоснование интереса к физико-механическим свойствам железа и сталей при ~ 450 °С

Уникальность железа не только в том, что оно является одним из самых распространенных элементов, а производство его производного (стали) «в 14 раз превосходит производство» других металлов и не только в его полиморфности, а в следующем – «превращение ОЦК α -Fe ($K=8$) в более плотную ГЦК γ -модификацию ($K=12$) при нагреве совершенно необычно и наряду с термодинамической интерпретацией требует специального физического объяснения особенно в связи с тем, что именно оно лежит в основе металловедения и термической обработки железных сплавов» [29].

«Необычность» железа подтверждается еще и тем, что твердость Fe при 440 °С в 1,15 раза выше, чем при 20 °С (таблица 4.2.1). Это уникально: у других металлов ничего подобного нет [64] – при повышении температуры твердость снижается (таблица 4.2.1), а отношение твердости при 20 и 440 °С меньше единицы.

Только у марганца с тетрагональной решеткой наблюдается максимум твердости при 650 – 750 °С [64] (рисунок 4.2.1).

Таким образом, вблизи $\alpha \rightleftharpoons \beta$ превращения марганца наблюдается максимум твердости.

Абсолютный максимум твердости при 440 °С у железа позволяет – по аналогии – предполагать превращение и в железе при этой температуре [130, 131, 134, 161, 164, 172].

Особо отметим: при температуре безусловного $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения (910 °С) абсолютный минимум твердости (рисунок 4.2.1).

Странно, что М.Г. Лозинский даже не отметил сходство кривых твердости железа и марганца, хотя ему принадлежит вывод о возможности «определения температур фазовых превращений» [64] по твердости.

Таблица 4.2.1 – Твердость и температура плавления разных металлов по данным М.Г. Лозинского [64]

| Металл | Тпл, °С | Твердость HV (кг/мм ²) при 20 °С | Твердость HV (кг/мм ²) при 440 °С | HV440 °С/ HV20 °С |
|--------|---------|---|---|----------------------|
| Fe | 1535 | 62 | 71 | 1,15 |
| Ni | 1453 | 65 | 59 | 0,9 |
| Co | 1492 | 143 | 76 | 0,53 |
| Ti | 1660 | 100 | 50 | 0,5 |
| W | 3380 | 350 | 135 | 0,38 |
| Mo | 2625 | 156 | 100 | 0,64 |
| Pt | 1796 | 56 | 45 | 0,8 |
| Nb | 2415 | 140 | 115 | 0,83 |
| Ta | 2850 | 80 | 62 | 0,77 |
| Al | 660 | 17 | 3 | 0,18 |

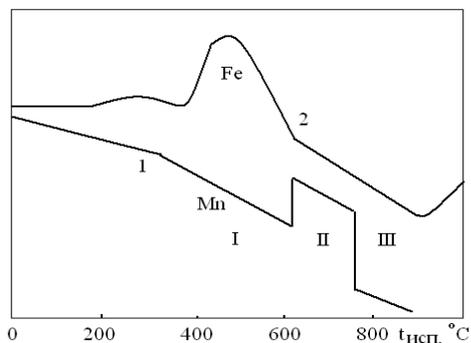


Рисунок 4.2.1 – Схематизированная температурная зависимость твердости Н марганца (1) (I — орторомбическая, II — тетрагональная, III — гранецентрированная кристаллическая решетка) и железа (2).

При 400 – 440 °С максимумы твердости не только у железа, но и у сталей с 0,03 – 1,5 % С [64], что подтверждает вывод о том, что носителем их свойств является железо [96].

Согласно пяти независимым исследователям, у железа острый минимум ударной вязкости при ~ 450 °С, как и при ~ 900 °С [25] (рисунок 4.2.2). Это уже позволяет предполагать превращение в железе и при ~ 450 °С.

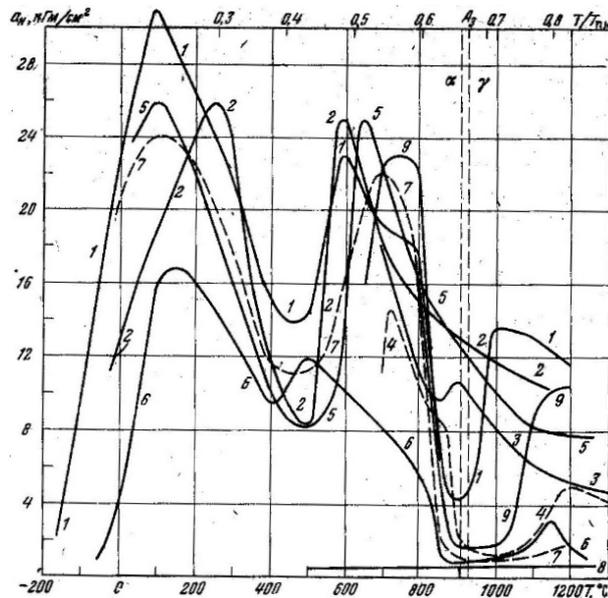


Рисунок 4.2.2 – Зависимость ударной вязкости a_n от температуры испытания [25]

Такому предположению очень мешает доминирующая версия: «Известно объяснение понижения пластичности при температуре синеломкости (400 – 500 °С)».

Между тем, термин «синеломкость» неразрывно связан с температурой ~ 300 °С, поскольку вблизи этой температуры цвет побежалости становится синим.

Смещение хрупкости от ~ 300 °С к 400 – 500 °С обычно связывают с ударным нагружением при определении ударной вязкости – «близостью скоростей движения дислокации» и «атмосфер атомов внедрения» [25].

Эта доминирующая версия опровергается минимумом удлинения δ при понижении сужения ψ при статическом растяжении железа [96] (рисунок 4.2.3), когда скорость движения дислокаций гораздо ниже.

Отметим, что авторы работы [25] не сопроводили свои рассуждения о «скорости движения дислокаций» и «атмосфер атомов внедрения» [25] ни единой ссылкой.

Полагаем этот вывод вынужденным – надо хоть как-то объяснить почти трехкратное снижение ударной вязкости при ~ 450 °С.

В подтверждение ошибочности вывода об «атмосферах» [25] используем данные М.Г. Лозинского – при статическом индентировании твердость электролитического железа имеет абсолютный максимум при 440 °С, выше, чем при 20 °С [64] (рисунок 4.2.1). При ~ 900 °С абсолютный минимум твердости.

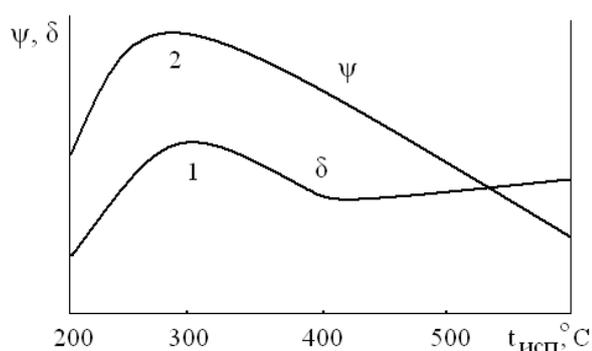


Рисунок 4.2.3 – Схематизированная температурная зависимость удлинения (1) и сужения (2) железа

Отметим, что при статическом индентировании скорость движения дислокаций ниже, чем при ударном изгибе, но зависимость механических свойств одинаковая – экстремальная при ~ 450 °С.

Возникает вопрос об отношении карбидной фазы к этому максимуму твердости при ~ 440 °С не имеет, т.к. он четко наблюдается у сталей с 0,03, 0,17, 0,25, 0,52, 1,0 и 1,5 % С [64].

Самым странным является отсутствие комментария М.Г. Лозинского к этому максимуму, хотя ему принадлежит утверждение: «На использовании зависимости твердости от температуры может быть основан метод определения температур фазовых превращений» [64].

4.2.2 Температурные зависимости свойств железа

В 1925 году П. Обергоффер, обсуждая минимум термоЭДС пары Fe – Pt при 400 – 500 °С, писал: «Имеем ли мы здесь дело дальнейшими превращениями в чистом железе, должны показать новые подробные исследования».

В следующем издании своей монографии [82] он эту фразу опустил, хотя кривую термоЭДС – t оставил [82] (рисунок 4.2.4, кр. 15).

На кривой отчетливые минимумы при 400 – 500 °С и 900 °С (температуре безусловного превращения) и изгиб при A_2 . Таким образом, эффект при 400 – 500 °С может быть сопоставлен с эффектами при A_2 , A_3 и A_4 .

Б.Г. Лившиц привел кривую термоЭДС для пар железо – платина и железо – никель [60], а в [62] их опустил. Он отметил для пары Fe – Ni «характерен перелом в точке Кюри никеля» [60] (рисунок 4.2.5). Таким образом, никель своим магнитным превращением при ~ 360 °С «навязывает» паре с железом аномалию термоЭДС при своей температуре Кюри.

Тогда, следуя логике Б.Г. Лившица, следует признать превращение в железе при 400 – 500 °С, которое «навязывает» паре с платиной минимум термоЭДС при этих температурах.

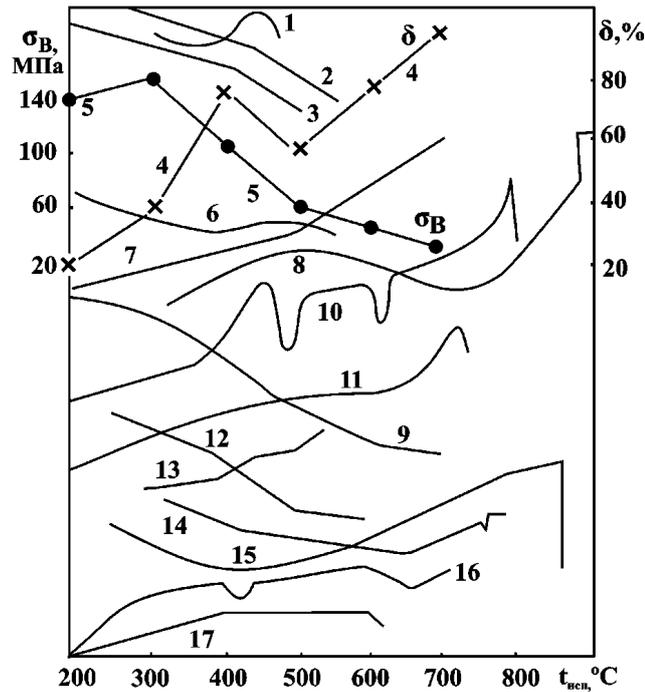


Рисунок 4.2.4 – Температурная зависимость свойств железа

1 – твердость железа и сталей с 0,03 – 1,5 % С (М.Г. Лозинский); 2 – твердость (Даркен); 3 – твердость (по В.К. Григоровичу); 4 – δ ; 5 – σ_B (по Д.С. Каменецкой, данные Такеучи); 6 – дилатограмма при нагреве (по Б.Г.Лившицу); 7 – электросопротивление (по Э. Гудремону); 8 – коэффициент линейного расширения (Дорси); 9 – теплопроводность (Хонда); 10 – теплоемкость (по Б.М.Могутнову и др.); 11 – максимальная магнитная проницаемость (по Р. Бозорту); 12 – коэрцитивная сила (по Р. Бозорту); 13 – растворимость углерода (Дийкстра); 14 – термоЭДС (Берлинер); 15 – термоЭДС (Берджесс и Скот); 16 – число Лоренца (Пауэлл); 17 – предел текучести железа с 0,001 % С (Такеучи)

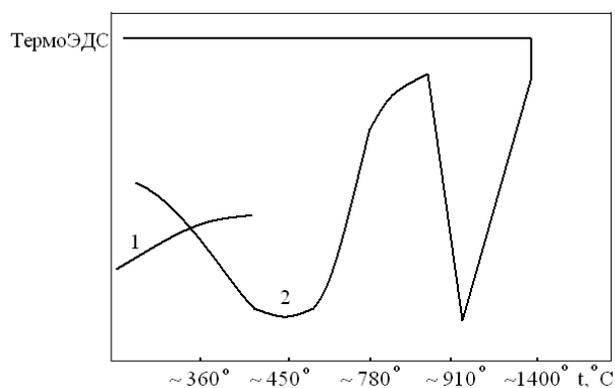


Рисунок 4.2.5 – Схематизированная температурная зависимость термоЭДС пар Fe – Ni (1) и Fe – Pt (2)

Безусловные изгибы кривых термоЭДС при ~ 420 и ~ 630 °С пары Fe – Pt показан в другой монографии [27] (рисунок 4.2.4, кр. 14). Температуры изгибов одинаковы как при нагреве, так и при охлаждении, в отличие от изгибов при A_3 . Это является признаком безгистерезисного магнитного превращения при ~ 420 °С.

Изгиб кривой электросопротивления железа, по данным разных авторов, совершенно очевиден [32], если кривую 7 (рисунок 4.2.4) проводить по экспериментальным точкам. Ускоренный рост сопротивления выше ~ 450 °С, по видимому, не нашел объяснения у Э. Гудремона. Поэтому кривая проведена «гладко», что исключает обсуждение тех или иных эффектов.

Коэффициент линейного расширения, по Дорси, имеет максимальные значения при $400 - 500$ °С [32], а вблизи точки Кюри (~ 750 °С) – минимальные с резким изгибом (максимумом) при ~ 900 °С (рисунок 4.2.4, кр. 8). Таким образом, объемные изменения – важнейший признак любого превращения – качественно одинаково, резко меняется при трех температурах A_2 , A_3 и ~ 450 °С, что позволяет предполагать превращение и при последней температуре.

Наиболее убедительным доводом в пользу превращения является изгиб ветви нагрева (рисунок 4.2.4, кр. 6) дилатограммы: выше ~ 450 °С она становится выпуклой [62].

Кардинально изменяется при $t \geq 400$ °С кривые растяжения монокристалла железа – исчезает зубчатость [190].

Безусловным признаком превращения является максимум теплоемкости при ~ 450 °С (рисунок 4.2.4, кр. 10).

Максимум в [72] признан ошибкой эксперимента, но без единой ссылки. Между тем, достаточно сопоставить кривые 14 и 15 термоЭДС и теплоемкости на (рисунок 4.2.4, кр. 10), чтобы менее категорично отрицать изменения в железе при ~ 450 °С.

Но в [72] хотя бы оставлены 32 экспериментальные точки, по которым можно оценить истинный вид кривой теплоемкости.

Вызывает вопросы проведение кривой 16 (рисунок 4.2.4) температурной зависимости числа Лоренца [29], построенной по экспериментальным данным.

Между тем, при 420 °С наблюдается явный минимум, свидетельствующий об изменении состояния, по крайней мере, электронов проводимости.

Приведенные в [16] кривые растяжения (данные Такеучи [188] (через каждые 100 °С)) позволяют оценить удлинение монокристаллов в железе высокой чистоты. У них при 400 °С явный максимум удлинения (рисунок 4.2.4, кр. 4) при монотонном снижении σ_B (рисунок 4.2.4, кр. 5).

Максимум δ является [152], признаком ПНП-эффекта.

М.Г. Лозинский показал максимум твердости [64] (рисунок 4.2.4, кр. 1) при 440 °С, для чего нет никаких, казалось бы, оснований.

В.К. Григорович показал изгиб кривой 3 (рисунок 4.2.4) твердости при 400 °С [29], связав его с рекристаллизацией.

Для этого, на наш взгляд, нет оснований, поскольку сам Григорович отмечает, что у железа зонной плавки изгиб кривой имеет место при 430 °С [29] (рисунок 4.2.4, кр. 2). Это железо должно иметь более низкую, чем 400 °С, температуру рекристаллизации, поскольку примеси повышают ее.

Названный «железом зонной плавки» металл был отожжен в водороде 54 часа при 910 °С и настолько очищен Даркеном от углерода и азота, что исчез 200-градусный пик твердости [10]. Вероятнее всего, изгиб кривых 2 и 3 (рисунок 4.2.4), сложно связать с процессами рекристаллизации.

Нельзя связать вид кривой твердости со взаимодействием углерода (0,001 %) с дислокациями, как это сделано при объяснении предела текучести в интервале 400 – 600 °С [96] (рисунок 4.2.4, кр. 17).

Примечателен сам факт – предел текучести очень чистого железа при 400 °С выше, чем 200 °С (рисунок 4.2.4, кр. 17). Металлам свойственно разупрочнение при нагреве. Железо не подчиняется этому правилу – предел текучести при 600 °С ненамного, но выше, чем при 400 °С [87, 96].

Поскольку для идентификации превращений пригодно изучение аномалий «любых физических свойств («твердость, предел прочности, электропроводность, магнитная индукция ...» [61], то приведенные 17 кривых (рисунок 4.2.4), с 17-ю

аномалиями свойств при ~ 450 °С могут свидетельствовать о превращении в железе при этой температуре.

Природа этого превращения является тепловой, как и полиморфного, и магнитного. Магнитное превращение называется так, поскольку определяется по потере ферромагнитных свойств. Они выше точки Кюри заменяются то ли парамагнитными [62], то ли антиферромагнитными [29]. Исходя из пика теплоемкости в точке Кюри, магнитное превращение правомерно назвать тепловым.

Кривая 9 (рисунок 4.2.4), теплопроводности имеет малый, но заметный изгиб при ~ 450 °С [60].

Отметим: теплопроводность никеля остро реагирует на точку Кюри [12].

Изгиб при ~ 450 °С у максимальной магнитной проницаемости [12] (рисунок 4.2.4, кр. 11), ускоренный темп снижения коэрцитивной силы в интервале 400 – 500 °С [12] (рисунок 4.2.4, кр. 12).

Растворимость углерода резко возрастает при 400 °С [156], что не соответствует привычному плавному ходу кривой PQ диаграммы Fe – C [4].

Растворимость водорода скачком повышается при 900 °С (A_3), а выше ~ 470 °С темп увеличения растворимости резко замедляется [75], что делает качественно равнозначными эти температуры для выявления превращений.

При ~ 470 °С очень резко меняется ход кривых $\lg \sigma_B - t$ сталей с 0,32, 0,43, 0,29, 0,27, 0,6 и 0,4 % C [103]. Поскольку характер зависимости у всех сталей качественно одинаков, можно предположить, что это обусловлено матрицей – железом.

Существенное значение для свойств железа имеет чистота по примесям.

Независимость свойств при безусловных превращениях поясним двумя примерами.

Разброс данных разных исследований по коэффициенту линейного расширения составляет « ~ 20 % везде, за исключением области вблизи температуры Кюри» [80]. На самом деле, он минимален и при ~ 450 °С.

При сверхвысоких скоростях охлаждения наблюдается четыре ступени $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения, а при температуре 420 °С «наблюдается структура типа пакетного мартенсита». «Температура 4-ой ступени превращения ... слабо зависит от степени чистоты железа» [46].

Минимальный разброс ударной вязкости «независимо от содержания углерода ... наблюдается ... при строго определенной температуре 450 – 500 °С» [113].

Таким образом, температура ~ 450 °С качественно равнозначна по разбросу данных к температурам Кюри. Если исходить, что «различные типы $\gamma \rightarrow \alpha$ превращений находят свое продолжение в сплавах железа» [76], то можно ожидать аномалии свойств стали после отпуска при ~ 450 °С.

4.2.3 Эффект при 430 °С на дилатограмме Ганемана и Трегера

Эта дилатограмма закаленной эвтектоидной стали была в монографии 1946 г. [60], а 1980 году исчезла [62]. Нет ее и в [35, 81], а также в монографиях [9, 11, 34], специально посвященных отпуску закаленной стали.

На дилатограмме отчетливый изгиб при 430 °С [60] (рисунок 4.2.6, кр.1). Он не комментируется ни в [60], ни в [61].

Это странно – отсутствие дилатограмм и отсутствие комментария, – т.к. дилатограмма Ганемана и Трегера является основополагающей в истории изучения отпуска.

По собственным данным Г.В. Курдюмова [57]: «Выше 400 °С на всех кривых теплоемкости намечается новый минимум. Однако точность измерений в этой области сильно понижается. Этот минимум показан только на кривой для стали с 1,23 % С» [31] (рисунок 4.2.6). Отметим, что исследованы стали с 0,22, 0,41, 0,74, 0,96 и 1,23 % С.

Особо подчеркнем: на дилатограмме последней стали 26 экспериментальных точек и только одна – при 430 °С – находится вне кривой (рисунок 4.2.6, кр. 2).

Как уже было отмечено эффект при 400 – 450 °С виден на всех сталях, не только у стали с 1,23 % С. На дилатограммах сталей с 0,22 (рисунок 4.2.6, кр. 3) и 0,41 % С (рисунок 4.2.6, кр. 4) отчетливые изгибы, что, в том числе, может быть связано с формированием θ -цементита [60, 83].

Тепловые эффекты при ~ 430 °С показаны для сталей У10 и У12 в [82]. Тепловой эффект не уничтожается, даже если в сталях 5 или 7 % хрома [190]. Тепловые эффекты для сталей У10, У12, 10Х5 и 10Х7 показаны на одной кривой 6 на (рисунок 4.2.6).

Превращение в матрице сталей (феррите), по-видимому, определяет полное растворение цементита в процессе отпуска сталей 50 и У12 при ~ 400 °С [83, 85] (рисунок 4.2.6, кр. 7).

Косвенным подтверждением изменений при 400 °С является локальный минимум на кривой удельный вес – $t_{\text{отп}}$ холоднотянутой железной проволоки [60] (рисунок 4.2.6, кр. 8) и локальный максимум максимальной магнитной проницаемости наклепанной железной проволоки [62] (рисунок 4.2.6, кр. 9).

Данных этим двум характеристикам в монографии [62] уже нет. По-видимому, из-за невозможности дать объяснения.

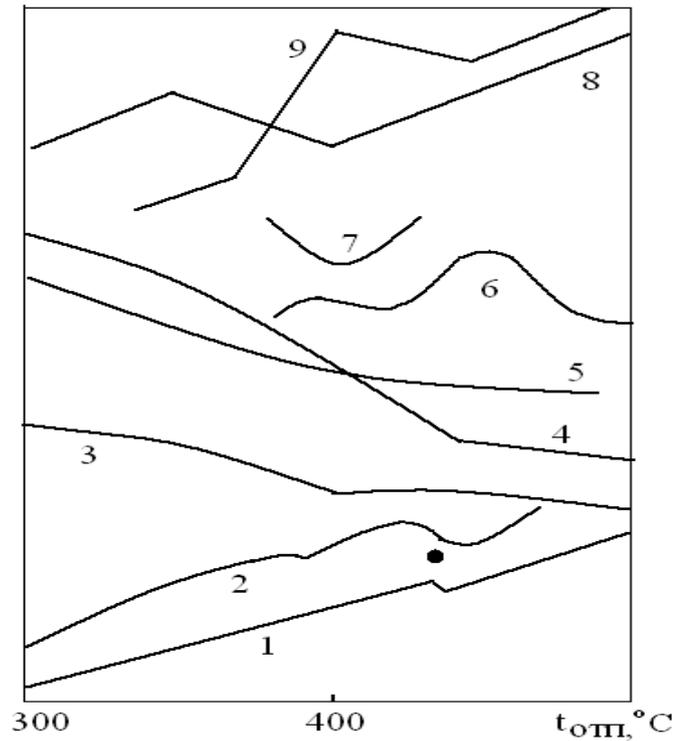


Рисунок 4.2.6 – Термические и объемные эффекты при нагреве закаленных сталей. 1 – часть дилатограммы Ганемана и Трегера для эвтектоидной стали; 2 – кривая теплоемкости (● – единственная из 26-ти точек вне кривой) для стали с 1,23 % С; часть дилатограмм для сталей с 0,22 (3) и 0,41 % С (4) и железа (5); часть термической кривой (6) для сталей У10, У12, 10Х5 и 11Х7 от температуры; 7 – размер карбидов в сталях 50 и У12 после отпуска; 8 – удельный вес холоднотянутой проволоки после отпуска; 9 – максимальная магнитная проницаемость наклепанной проволоки после отжига

4.2.4 Особенности физико-механических свойств закаленных и наклепанных сталей после отпуска ~ 450 °С

При отпуске закаленных сталей различают четыре превращения при 90 – 180 °С, 180 – 260 °С, 300 – 400 °С и 500 – 700 °С [9].

Таким образом, киевские металловеды исключают какие-либо процессы в интервале 400 – 500 °С.

Между тем, днепропетровский металловед К.Ф. Стародубов в представленной Г.В. Курдюмовым статье [105] показал не только упрочнение углеродистой стали в результате отпуска при 450 °С, но и значительное

охрупчивание (рисунок 4.2.7 а). Такое же охрупчивание наблюдается и при отпуске деформированной волочением на 90 % патентированной стали 50 (рисунок 4.2.8) [5], а также после нагрева до 680 °С с резким охлаждением стали с 0,16 % С (рисунок 4.2.9) [92].

Таким образом, для углеродистой стали имеет место эффект упрочнения – охрупчивания, характерный для дисперсионного твердения легированных сталей. Но этот эффект можно обнаружить, только если эксперимент вести с «шагом» в 25 °С. Эти данные из работы [105] сопоставимы со следующим комментарием: «Изменение механических свойств закаленной углеродистой стали при отпуске в области температур 400 – 600 °С представлялись до сих пор различными исследователями в виде плавных, монотонных кривых» [106]. Эти монотонные кривые показаны на рисунке 4.2.7 б. Подобные кривые приводятся в монографиях А.А. Бочвара [15], А.П. Гуляева [35] и И.И. Новикова [81]. Но они мало имеют общего с реальными, хотя К.Ф. Стародубов отмечал связь аномалии прочности и пластичности после отпуска при ~ 450 °С со многочисленными физическими свойствами: коэрцитивной силой, магнитной проницаемостью, тепловыми эффектами, изменением удельного веса [106].

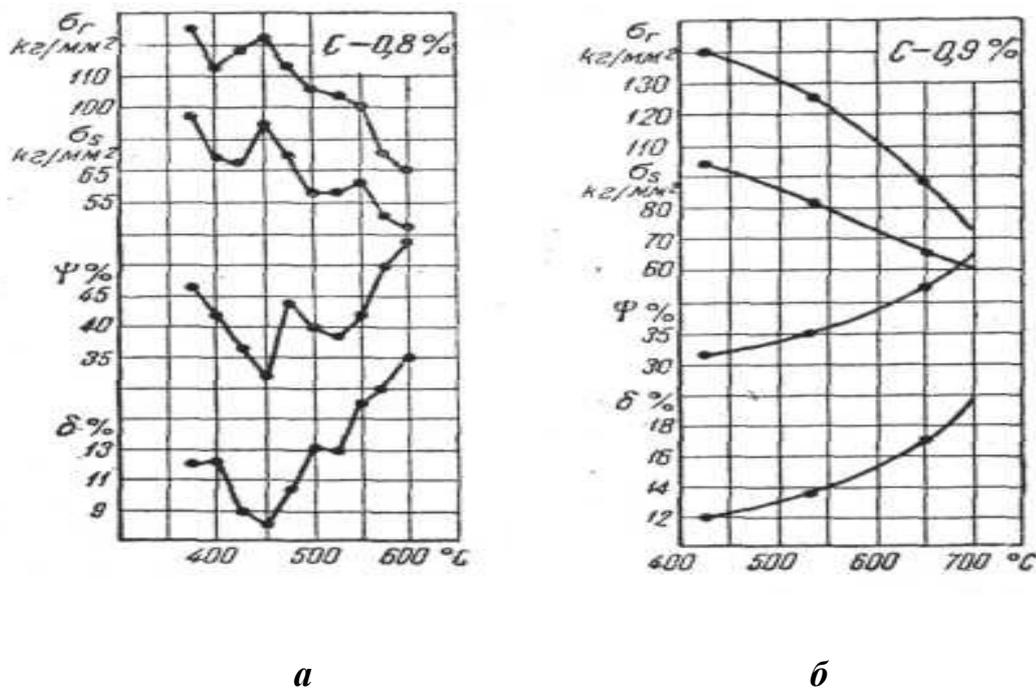


Рисунок 4.2.7 – Зависимость механических свойств сталей с содержанием углерода 0,8 % (а) и 0,9 % (б) от температуры отпуска [105]

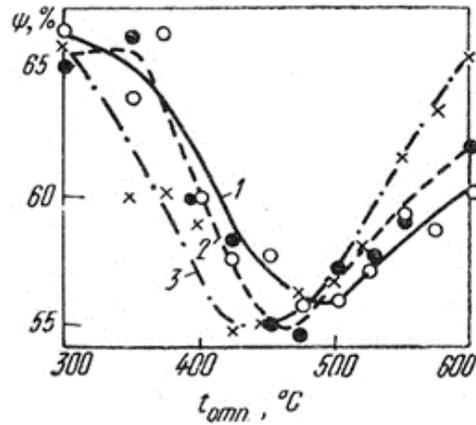


Рисунок 4.2.8 – Зависимость относительного сужения деформированной волочением на 90 % патентированной стали 50 от температуры отпуска в течение 1 (1); 10 (2) и 60 мин (3) [106]

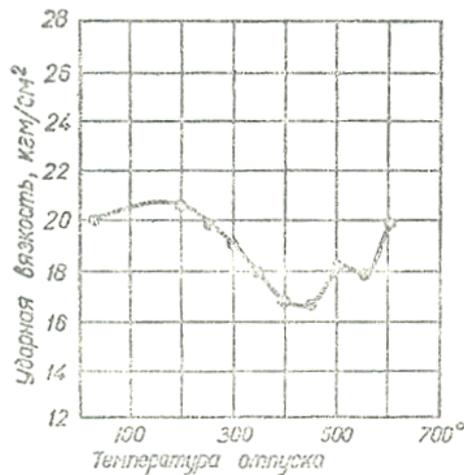


Рисунок 4.2.9 – Зависимость ударной вязкости стали (0,16 % С) от температуры отпуска [5]

Ситуация с изучением процессов при 450 °С охарактеризована так: «многочисленные экстремумы «холодных» и «горячих» статических и динамических механических свойств, термоЭДС, коэрцитивной силы (H_C), микроискажений ($\Delta a/a$), величины блоков (D), уширения рентгеновских линий горяче-, холодно- и теплодеформированных, нормализованных, отожженных и закаленных углеродистых сталей с 0,005 – 1,3 % С привели В.К. Бабица и др. к следующему заключению: аномалии при 400 – 500 °С «по непонятным причинам не учитывали», хотя «эти явления отражены на графиках, но совершенно не

проанализированы», «аномалии изменения свойств...общепринятого названия не имеют, а природа их не ясна» [5].

К.Ф. Стародубов связал экстремумы прочностных и пластических свойств с резкими изменениями «других физических свойств»: минимумами электросопротивления, затухания колебаний, размера карбидов (по Эггеру) [106]. Эти три характеристики изображены на рисунке 4.2.10 одной кривой 5.

Если Э. Гудремон связал максимум коэрцитивной силы H_C (рисунок 4.2.10, кр. 6) при $t_{отп} \approx 450$ °С с дисперсностью карбидов [32], то Стародубов – с «преобразованием карбидов» [106].

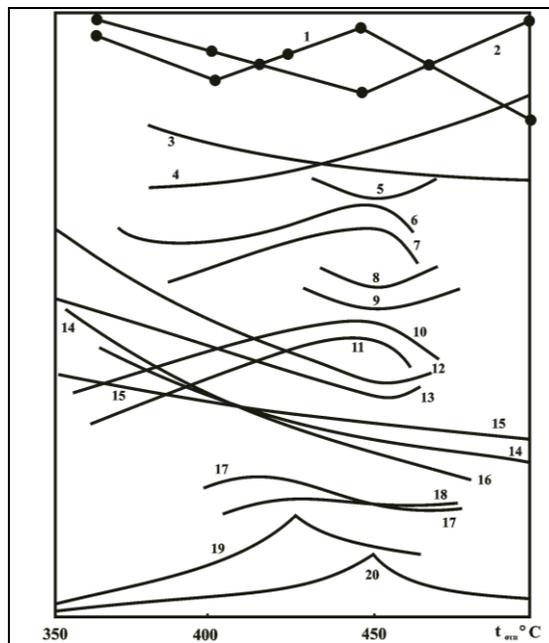


Рисунок 4.2.10 – Схематизированная зависимость σ_B (и σ_T) (1), δ (и ψ) (2) (К.Ф. Стародубов); σ_B (и σ_S) (3), δ (и ψ) (4) (по учебникам А.А. Бочвара, А.П. Гуляева, И.И. Новикова); электросопротивление или затухание колебаний, или размера карбидов по Эггеру (5); коэрцитивной силы после закалки (6) или холодного наклепа (7); размера блоков после наклепа (8) или закалки (9); коэрцитивной силы при времени отпуска 5 мин (11) и 30 мин (10); размера блоков при выдержке 5 мин (12) и 30 мин (13); микроискажений $\Delta a/a$ закаленной (14), наклепанной на 25 % (кр. 15) и на 90 % (16) стали 70; калориметрического эффекта у сталей У9 (17) и 50 (18); разница в удельном весе (19) и остаточном магнетизме (20) по сравнению с мартенситом

(Сомнительность связи свойств с дисперсностью карбидов видна из следующего: отпуск после закалки сталей с 0,2, 0,44 и 0,82 % С дает максимальный предел упругости, хотя другие прочностные свойства резко понижаются [24].

Предел упругости возрастает в несколько раз, хотя в сталях резко разное количество карбидов. Но так же в несколько раз возрастают пределы упругости или пропорциональности у наклепанной стали с ферритной структурой после отпуска при ~ 350 °С [24].

В 1957 г. Стародубов полностью отказался от «карбидной» версии отпускной хрупкости при ~ 450 °С: «Повышение коэрцитивной силы, падение пластических свойств и некоторое упрочнение не могут быть объяснены карбидным превращением» [106].

Этот вывод основан на следующем:

1. Дробление блоков D при $t_{\text{отп}} \approx 450$ °С имеет место как у закаленной (Рисунок 6.10, кр. 8), так и деформированной (рисунок 4.2.10, кр. 9) стали 70. У последней цементит имеет пластинчатую форму (после патентирования); структурные составляющие легко дифференцировать под световым микроскопом при увеличении ~ 200 крат. В первом случае нужен электронный микроскоп.

2. Максимум коэрцитивной силы у обоих исходных кардинально разных состояний тоже имеет место при $t_{\text{отп}} \approx 450$ °С (рисунок 4.2.10, кр. 6 и 7).

Не попало в выводы по работе следующее наблюдение К.Ф. Стародубова и В.К. Бабича: «При отпуске деформированного технического железа (условия проведения опытов были те же, что и для холоднодеформированной стали 70) наблюдаются аномальные изменения, аналогичные аномальным изменениям при отпуске холоднодеформированной или закаленной стали, содержащей 0,7 % С. Однако абсолютная величина этих аномальных изменений невелика...» [5].

Таким образом, в реакции на температуру отпуска ~ 450 °С у железа и стали 70 наблюдаются одинаковые изменения свойств. При этом отметим, что в стали 70 всего лишь ~ 10 % цементита, остальное феррит (железо).

В подтверждение этого тезиса используем данные К.Ф. Стародубова и В.К. Бабича. При времени отпуска наклепанной стали 70 5 мин. (рисунок 4.2.10, кр. 11), 10, 15 и 30 мин. (рисунок 4.2.10, кр. 10) положение максимума коэрцитивной силы отвечает 450 °С [5], а положение минимума размера блоков при 5 мин. (рисунок 4.2.10, кр. 12), 10, 15 и 30 мин. (рисунок 4.2.10, кр. 13) температуре отпуска ~ 440 °С [106].

Независимость положения максимума от времени отпуска можно связать с изменениями в самом железе (α -твердом растворе). В пользу этого предположения свидетельствует пересечение при $t_{\text{отп}} \approx 420$ °С кривых микроискажений $\Delta a/a$ закаленной (рисунок 4.2.10, кр. 14), наклепанной на 25 % (рисунок 4.2.10, кр. 15) и наклепанной на 90 % (рисунок 4.2.10, кр. 16) стали 70 [106].

Пересечение означает полную независимость эффекта при $t_{\text{отп}} \approx 420$ °С от второго влияющего фактора – структуры, очень разной в этих трех состояниях.

При 450 °С (и при 600 °С) пересекаются калориметрические кривые наклепанных сталей У9 (рисунок 4.2.10, кр. 17) и 50 (рисунок 4.2.10, кр. 18) [106], это означает, что почти двухкратная разница в доле цементита при 450 °С не оказывает влияния на калориметрический эффект. Следовательно, эффект обусловлен матрицей сплавов – α -твердым раствором (железом).

Особенно рельефно влияние температуры отпуска вблизи ~ 450 °С в учебнике Н.А. Минкевича [71]: по данным Мауера, при $t_{\text{отп}} \approx 420$ °С максимальна разница в удельном весе (рисунок 4.2.10, кр. 19) и остаточном магнетизме (рисунок 4.2.10, кр. 20) по сравнению с мартенситом. Эти кривые Н.А. Минкевич не прокомментировал.

4.2.5 О природе осмондита

«При отпуске мартенситной структуры состояние максимальной растворимости в кислотах (и максимальной травимости) достигается примерно при 400 °С; такую структуру иногда раньше называли осмондитом» [32, 162].

Таким образом, Э. Гудремон констатировал в 1956 г., что термин «осмондит» для продуктов отпуска при 400 °С устарел.

(В отличие от Робертс-Аустена, Сорби и Ледебура, фамилия Осмонда – первооткрывателя инструментальным методом полиморфизма железа – в металловедении не стало нарицательным).

Максимальную травимость связывают с «критической степенью дисперсности карбидов» [32], что создает «максимальное количество работающих гальванических микропар» [111].

(Минимальный размер блоков при $t_{\text{отп}} = 450$ °С объясняют либо потерей когерентности между карбидом и твердым раствором [107], либо «пластическими сдвигами в микрообластях на границах раздела фаз» [88]).

Версия о «критической дисперсности карбидов» сомнительна. Это доказано максимальной скоростью коррозии V (рисунок 4.2.11, кр.1) четырех серых чугунов с $\sim 3,1$ % С в 5 % растворе HNO_3 и 5 % растворе NaCl после не только закалки и отпуска при 450 °С, но и после «изотермической обработки» при 450 °С [111]. Температуры отпуска и изотермической обработки были одинаковы – 200, 350, 450, 600 и 700 °С. Поскольку для всех чугунов зависимости скорости коррозии V от температуры отпуска или изотермической обработки качественно одинаковы, то они изображены на рисунке 4.2.11 одной кривой 1.

После обоих видов обработки структура кардинально разная, а максимальная скорость коррозии после пребывания чугунов при 450 °С качественно одинакова. Она вообще не имеет отношения к карбидной фазе, поскольку металлическая основа перед закалкой и изотермической обработкой у четырех чугунов была очень разной: перлит, перлит и 8 % феррита, феррит и 6 % перлита, феррит. Следовательно, количество карбидов и расстояния между ними после отпуска резко разные, а максимум скорости коррозии наблюдается всегда после отпуска при 450 °С, как в сталях [32].

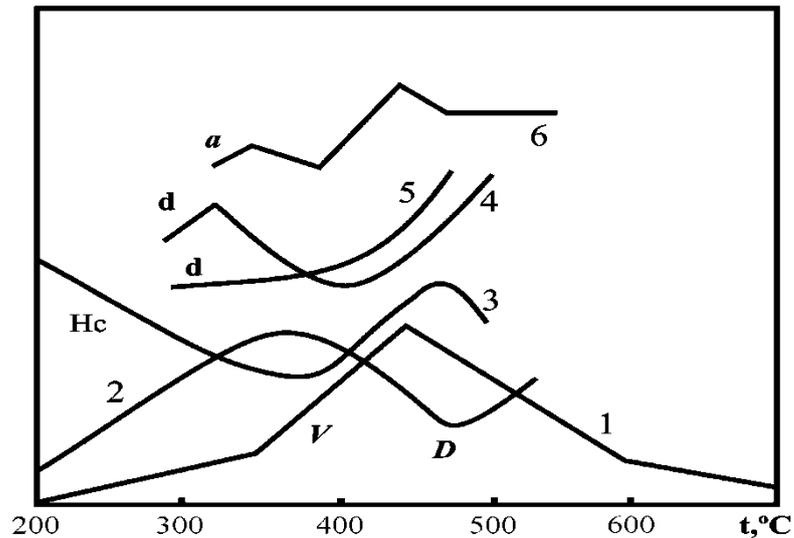


Рисунок 4.2.11 – Схематическая зависимость скорости коррозии V 4-х серых чугунов с разной структурой металлической матрицы от температуры отпуска или изотермической обработки (1); величины блоков D (2); коэрцитивной силы H_C (3) стали 70; размеров частиц цементита d (4 и 5 — по разным данным); параметра решетки a (закаленного от 1050 °C железа) от температуры отпуска (6)

Максимумы не имеют отношения к «металлографической» структуре, т.к., в отличие от глобулярных карбидов после отпуска мартенсита, после изотермической обработки они пластинчатые или игольчатые [111].

Форма графита на коррозию не влияет [111].

Выскажем осторожное предположение о природе экстремумов D (рисунок 4.2.11, кр. 2) и V (рисунок 4.2.11, кр. 1), которым отвечает максимум коэрцитивной силы H_C [76] (рисунок 4.2.11, кр. 3) после отпуска при ~ 450 °C.

По М.П. Арбузову [57], размер карбидов в углеродистых сталях почти неизменен до $t_{\text{отп}} = 400$ °C, а затем начинается их бурный рост (рисунок 4.2.11, кр. 5). Для резкого роста необходимо резкое изменение скорости диффузии углерода. Такое ускорение возможно при превращениях, например, вблизи точки Кюри железа [29].

Со ссылкой на В.Н. Гриднева [30] в [9], показано почти полное растворение карбидов в углеродистой стали У12 в процессе отпуска при 400 °C (рисунок 4.2.11 кр. 4, 5; рисунок 4.2.12 а). Аналогичные данные для стали 50 приводят авторы

работы [71] (рисунок 4.2.12 б). (Любопытно отсутствие комментария в [9] и [30] к почти полному растворению карбидов).

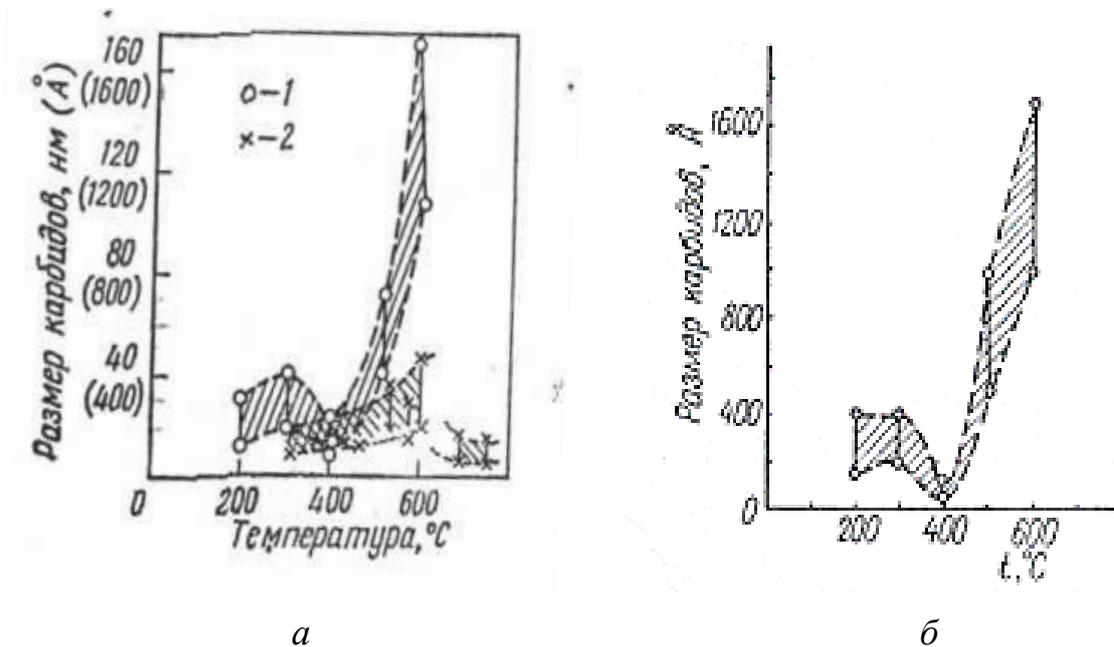


Рисунок 4.2.12 – Изменение размеров карбидной фазы при отпуске стали У12 (а) (1 – отпуск в печи; 2 – электроотпуск со скоростью 400 – 10000 град/сек) и стали 50 (б). Время выдержки при всех температурах 1 час [9], [5]

Например, в стали с 0,33 % С и 4,05 % Cr через 2 часа отпуска при 600 °С полностью исчезает Fe_3C и вновь появляется через 4 часа отпуска, но уже совместно со спецкарбидом Cr_7C_3 [117].

Ю.И. Устиновщиков неоднократно задает вопрос: «почему цементит растворяется?» [117], утверждая, на основании мессбауэровской спектроскопии, «однозначное ... растворение цементита в твердом растворе» [117].

Повышение свободной энергии при этом невероятном событии – только нагревом под закалку можно «загнать» атомы углерода в твердый раствор (аустенит), а затем зафиксировать в мартенсите – растворении цементита Ю.И. Устиновщиков объясняет последующим (после растворения) этапом, когда атомы углерода диффундируют к «скоплениям атомов карбидообразующего элемента, что приводит к понижению свободной энергии системы» [117].

Но для этого необходимо, чтобы «емкость» решетки α -твердого раствора на определенном этапе отпуска заметно изменилась, т.е. был бы «процесс возврата к прежнему состоянию с большей свободной энергией, т.е к состоянию закалки», что фиксируется по «возрастанию параметра решетки α -железа» [117].

В настоящей работе, чтобы исключить влияние углерода и карбидов, исследовалось чистое железо (0,008 % C), подвергнутое закалке в воду от 1050 °C и отпуску от 100 до 800 °C, через каждые ~ 40 °C (раздел 4.2.7; рисунки 4.2.21 и 4.2.22 [132, 139].

После отпуска при ~ 450 °C наблюдается максимум параметра решетки (рисунок 4.2.11, кр. б). Следовательно, растворение цементита обусловлено спецификой поведения железа при ~ 450 °C. Тогда природу осмондита можно связать с этой спецификой – превращением в нем, поскольку ни количеством, ни формой карбидной фазы повышенную травимость после пребывания чугунов при 450 °C [111] объяснить нельзя.

Эффект пребывания при ~ 450 °C очень устойчив. Например, если перед графитизирующим отжигом стали 50С3 при 740 °C провести отпуск при 20 – 500 °C, то время графитизации после отпуска при 450 °C будет минимальным [107]. Не ясен, правда, механизм передачи информации от 450 к 740 °C.

Ускорение графитизации может быть объяснено увеличением дефектности структуры [107]. Следовательно, после отпуска при 450 °C она максимальна. Дефектность создается внутренним наклепом. Поэтому при ~ 450 °C можно предполагать превращение в железе.

4.2.6 Сопротивление деформации чистого железа при 80 – 740 °C

Исследование проводили на образцах из практически чистого железа (0,008 %C) в интервале от 80 °C до 520 °C, через каждые 20 °C. Образцы имеют форму цилиндра, с размерами $h=20$ мм, $d=10$ мм по одному образцу на каждую температуру деформации. Было исследовано 34 образца железа, испытанных при разных температурах с интервалом в 20 градусов.

Все образцы осаживались на половину высоты. Нагрев до температуры деформации осуществлялся пропусканием электрического тока, со скоростью нагрева 5 °С/с. Затем проводилась деформация со скоростью 0,5 ед/с, после которой следовала выдержка в 1 минуту и свободное охлаждение за счет теплоотвода в водоохлаждаемые медные захваты.

Для проведения экспериментов использовали установку Gleeble-3800.

По обобщенным результатам были построены зависимости усилия при деформации на ½ высоты железа при различных температурах (рисунок 4.2.13).

На рисунке 4.2.13 наблюдается отчетливый пик сопротивления деформации при 460 °С, повторяющий пик твердости (440 °С) технически чистого железа, установленный М.Г. Лозинским [64] (рисунок 4.2.14). Природа этого пика М.Г. Лозинским не раскрывается.

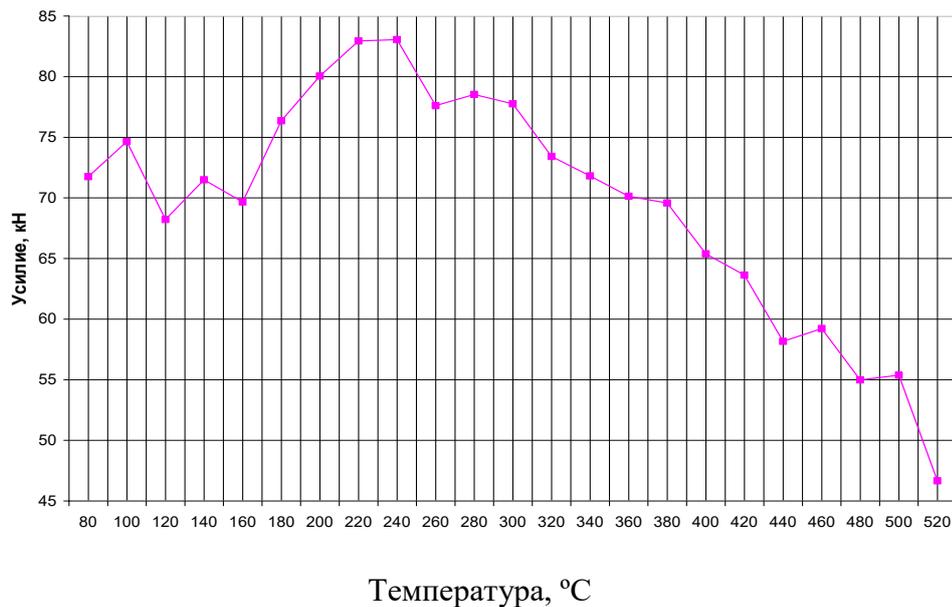


Рисунок 4.2.13 – Зависимость усилия при деформации на половину высоты железа (0,008 %C) при температуре от 80 до 520 °С

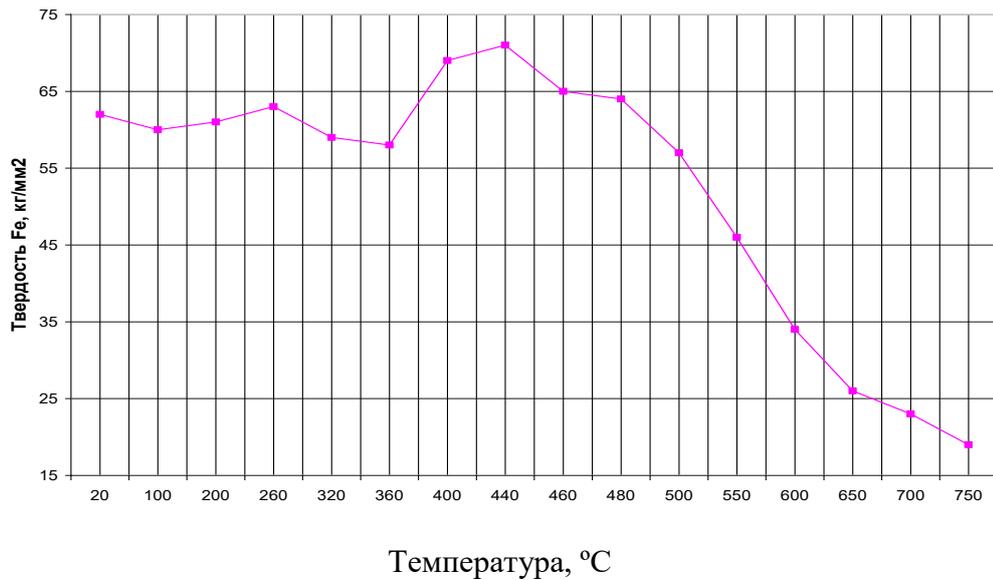


Рисунок 4.2.14 – Зависимость твердости карбонильного железа от температуры испытания [64]

Таким образом, усилие осадки образцов выявляет аномалии сопротивления деформации железа при ~ 450 °C, что можно связать с процессами предвыделения карбидной фазы [83].

4.2.7 Исследование рентгеновским методом параметров тонкой структуры железа (0,008 %C) и мартенситно-стареющей стали 03X11H8M2Ф

На Обуховском заводе возникла проблема очень высокого отношения предела текучести к пределу прочности у стали 03X11H8M2Ф, что обуславливает хрупкость, недопустимую для резьбовых соединений. В мартенситно-стареющих сталях механические свойства меняются совершенно неожиданным образом [88].

Совместное исследование тонкой структуры обусловлено тем, что в стали 03X11H8M2Ф ~ 80 атомов железа. Сравнение высоколегированных сталей (X18H8) с железом осуществлено, например, в [67] (рисунок 4.2.15).

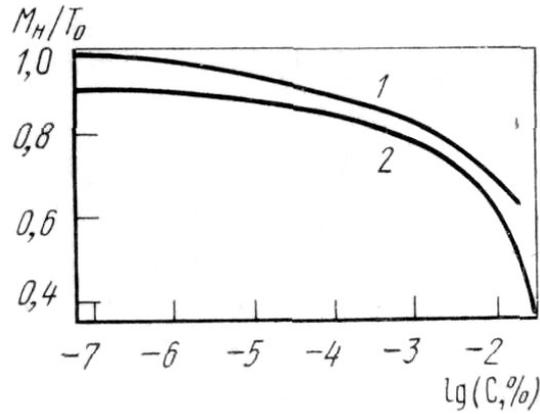


Рисунок 4.2.15 – Зависимость температуры мартенситного превращения M_H отнесённой к T_0 железа (1) и нержавеющей стали типа X18H8 (2) от концентрации углерода и азота [67]

Но особый интерес представляет следующее: кривые теплоемкости сталей Н16М3 и Н16М5, рассчитанные по правилу аддитивности пересекаются при ~ 425 °С [88] (рисунок 4.2.16).

Никакого объяснения этому в [88] не дано.

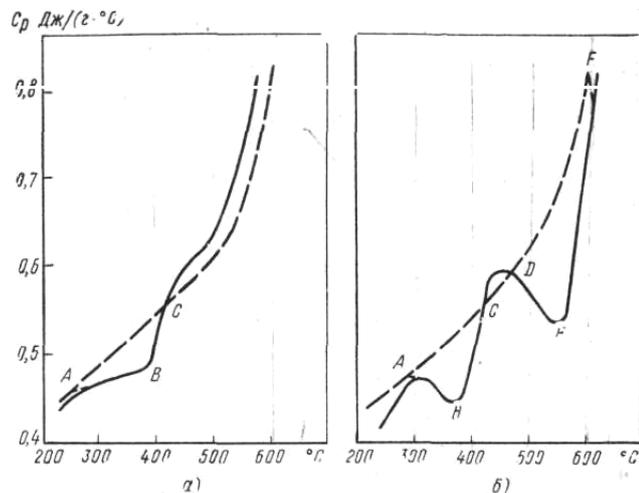


Рисунок 4.2.16 – Изменение кажущейся теплоемкости с температурой в сплавах:
а – Н16М3; б – Н16М5; — теплоемкость; - - - - значения теплоемкости,
рассчитанные по правилу аддитивности [88]

Полагаем, что эффект пересечения (равенства) кривых теплоемкости обусловлен влиянием железа.

Было исследовано поведение параметров тонкой структуры (параметра решетки, ширины рентгеновских линий (110) и (220) и количество остаточного аустенита)) стали 03X11H8M2Ф и железа (0,008 % С), в зависимости от температуры отпуска [139, 172, 174]. Рентгеноструктурный анализ стали 03X11H8M2Ф и железа проводились после различных режимов термической обработки, которая включала в себя отпуск в интервале от 100 до 800 °С (через каждые ~ 40 °С). Предварительно сталь и железо подвергались закалке в воду от 950 °С (сталь); от 1050 °С (железо). Для железа и стали исследование проводили по двум сериям эксперимента (в интервале от 350 до 650 °С для железа, в интервале от 100 до 800 °С для стали). Отпуску подвергали по 2 образца, измерения вели по два раза. Термическая обработка проводилась в соляных ваннах «Обуховского завода».

Результаты эксперимента приведены в таблицах 4.2.2 и 4.2.3.

Таблица 4.2.2 – Параметры структуры чистого железа (0,008 % С) в зависимости от температуры отпуска

| N образца | Режим термической обработки | B_{110} , град | B_{220} , град | a , Å° |
|--------------|---|---------------------|---------------------|----------|
| 44 | Закалка 1050 °С, вода Отпуск 350 °С, 1 час. | 0,11863 | 0,3923 | 2,8522 |
| 45 | | 0,1906 | 0,3899 | 2,8576 |
| 315 | | 0,2080 | 0,4240 | 2,8510 |
| 316 | | 0,2216 | 0,4040 | 2,8572 |
| 48 | Закалка 1050 °С, вода, Отпуск 400 °С, 1 час. | 0,1520 | 0,3841 | 2,8640 |
| 49 | | 0,1496 | 0,3872 | 2,8626 |
| 417 | | 0,1701 | 0,3940 | 2,8612 |
| 418 | | 0,1594 | 0,3318 | 2,8624 |
| 52 | Закалка 1050 °С, вода, Отпуск 430 °С, 1 час. | 0,1420 | 0,3302 | 2,8640 |
| 53 | | 0,1419 | 0,3344 | 2,8610 |

Продолжение таблицы 4.2.2

| | | | | |
|-----|---|--------|--------|--------|
| 419 | Закалка 1050 °С, вода, Отпуск 430 °С, 1 час. | 0,1401 | 0,3344 | 2,8626 |
| 420 | | 0,1412 | 0,2986 | 2,8614 |
| 56 | Закалка 1050 °С, вода, Отпуск 470 °С, 1 час. | 0,1420 | 0,3312 | 2,8641 |
| 57 | | 0,1431 | 0,3306 | 2,8612 |
| 421 | | 0,1408 | 0,3383 | 2,8602 |
| 422 | | 0,1421 | 0,3348 | 2,8534 |
| 60 | Закалка 1050 °С, вода, Отпуск 520 °С, 1 час. | 0,1600 | 0,4430 | 2,8566 |
| 61 | | 0,1710 | 0,4960 | 2,8534 |
| 521 | | 0,1718 | 0,4235 | 2,8688 |
| 522 | | 0,1724 | 0,4228 | 2,8612 |
| 64 | Закалка 1050 °С, вода, Отпуск 550 °С, 1 час. | 0,1698 | 0,3930 | 2,8442 |
| 65 | | 0,1718 | 0,3961 | 2,8571 |
| 523 | | 0,1669 | 0,401 | 2,8591 |
| 524 | | 0,1676 | 0,4070 | 2,8592 |
| 68 | Закалка 1050 °С, вода, Отпуск 570 °С, 1 час. | 0,1732 | 0,3801 | 2,8598 |
| 69 | | 0,1737 | 0,3818 | 2,8609 |
| 525 | | 0,1860 | 0,3821 | 2,8580 |
| 426 | | 0,1854 | 0,3800 | 2,8614 |
| 72 | Закалка 1050 °С, вода, Отпуск 590 °С, 1 час. | 0,1678 | 0,3602 | 2,8548 |
| 73 | | 0,1680 | 0,3614 | 2,8640 |
| 527 | | 0,1930 | 0,4020 | 2,8560 |
| 528 | | 0,1972 | 0,4210 | 2,8581 |
| 76 | Закалка 1050 °С, вода, Отпуск 620 °С, 4 час. | 0,1490 | 0,3314 | 2,8578 |
| 77 | | 0,1499 | 0,3310 | 2,8516 |
| 620 | | 0,1400 | 0,3300 | 2,8551 |
| 621 | | 0,1421 | 0,3312 | 2,8532 |

Продолжение таблицы 4.2.2

| | | | | |
|-----|---|--------|--------|--------|
| 84 | Закалка 1050 °С, вода, Отпуск 660 °С, 1 час. | 0,1506 | 0,3662 | 2,8524 |
| 85 | | 0,1492 | 0,3738 | 2,8574 |
| 661 | | 0,1501 | 0,3791 | 2,8544 |
| 662 | | 0,1484 | 0,3772 | 2,8566 |

Таблица 4.2.3 – Параметры структуры и количество остаточного аустенита ($A_{ост}$) стали 03X11H8M2Ф в зависимости от температуры нагрева

| N образца | Режим термической обработки | B_{110} , град | B_{220} , град | $a, \text{Å}$ | $A_{ост}, \%$ |
|-----------|--|------------------|------------------|---------------|---------------|
| 11 | Закалка 950 °С, вода. | 0,1367 | 0,3710 | 2,8692 | 3,5 |
| 12 | | 0,1460 | 0,3567 | 2,8709 | 0 |
| 51' | | 0,2584 | 0,5032 | 2,8694 | 13 |
| 52' | | 0,2740 | 0,4644 | 2,8689 | 11 |
| 13 | Закалка 950 °С, вода. Нагрев 100 °С, 1 час. | 0,1441 | 0,3670 | 2,8705 | 0 |
| 14 | | 0,1545 | 0,3165 | 2,8727 | 0 |
| 53' | | 0,2567 | 0,4588 | 2,8726 | 7,3 |
| 54' | | 0,3505 | 0,4863 | 2,8711 | 6 |
| 15 | Закалка 950 °С, вода. Нагрев 140 °С, 1 час. | 0,1424 | 0,3462 | 2,8699 | 0 |
| 16 | | 0,1523 | 0,4043 | 2,8696 | 0 |
| 55' | | 0,2086 | 0,4777 | 2,8682 | 12,6 |
| 56' | | 0,2146 | 0,4544 | 2,8709 | 17,4 |
| 17 | Закалка 950 °С, вода. Нагрев 180 °С, 1 час. | 0,1559 | 0,3841 | 2,8698 | 0 |
| 18 | | 0,1460 | 0,3797 | 2,8694 | 0 |
| 57' | | 0,2199 | 0,4821 | 2,8684 | 10,6 |
| 58' | | 0,2403 | 0,5311 | 2,8718 | 2,3 |
| 29 | Закалка 950 °С, вода. | 0,1974 | 0,4492 | 2,8697 | 13,5 |
| 30 | Нагрев 210 °С, 1 час. | 0,1949 | 0,4766 | 2,8679 | 12,9 |

Продолжение таблицы 4.2.3

| | | | | | |
|------|---|--------|--------|--------|------|
| 210` | Закалка 950 °С, вода. | 0,1419 | 0,4029 | 2,8697 | 9,3 |
| 211 | Нагрев 210 °С, 1 час. | 0,2396 | 0,4798 | 2,8683 | 17,4 |
| 34` | Закалка 950 °С, вода. Нагрев 250 °С, 1 час. | 0,2140 | 0,4787 | 2,8702 | 6,6 |
| 35` | | 0,1677 | 0,4235 | 2,8703 | 0 |
| 205 | | 0,2082 | 0,4927 | 2,8709 | 8,3 |
| 206 | | 0,2400 | 0,4502 | 2,8686 | 12,6 |
| 38` | Закалка 950 °С, вода. Нагрев 290 °С, 1 час. | 0,2023 | 0,4720 | 2,8699 | 14,9 |
| 39` | | 0,2015 | 0,4409 | 2,8606 | 3,5 |
| 207 | | 0,2172 | 0,4619 | 2,8686 | 10,7 |
| 208 | | 0,2424 | 0,4381 | 2,8698 | 17 |
| 42 | Закалка 950 °С, вода. Нагрев 350 °С, 1 час. | 0,2324 | 0,4856 | 2,8697 | 6,3 |
| 43 | | 0,2607 | 0,5076 | 2,8690 | 8,7 |
| 301 | | 0,2337 | 0,5064 | 2,8705 | 6,7 |
| 302 | | 0,2015 | 0,4775 | 2,8716 | 12,6 |
| 46 | Закалка 950 °С, вода, Нагрев 400 °С, 1 час. | 0,1898 | 0,4584 | 2,8695 | 18,4 |
| 47 | | 0,1728 | 0,4363 | 2,8681 | 10,6 |
| 401 | | 0,1442 | 0,4724 | 2,867 | 11 |
| 402 | | 0,1564 | 0,52 | 2,866 | 12 |
| 50 | Закалка 950 °С, вода, Нагрев 430 °С, 1 час. | 0,1882 | 0,4002 | 2,8750 | 5,8 |
| 51 | | 0,1914 | 0,4635 | 2,8486 | 12 |
| 403 | | 0,1643 | 0,4525 | 2,8728 | 8 |
| 404 | | 0,1475 | 0,469 | 2,8712 | 4,4 |
| 54 | Закалка 950 °С, вода, Нагрев 470 °С, 1 часа. | 0,1543 | 0,4458 | 2,8604 | 18 |
| 55 | | 0,1750 | 0,5309 | 2,8704 | 13 |
| 405 | | 0,189 | 0,4004 | 2,712 | 19 |
| 406 | | 0,1402 | 0,4612 | 2,8674 | 7 |
| 58 | Закалка 950 °С, вода, | 0,2101 | 0,4308 | 2,8698 | 10 |
| 59 | Нагрев 520 °С, 1 час. | 0,2158 | 0,4695 | 2,8696 | 15,3 |

Продолжение таблицы 4.2.3

| | | | | | |
|-----|---|---------|--------|--------|------|
| 501 | Закалка 950 °С, вода, | 0,2750 | 0,4750 | 2,8790 | 14 |
| 502 | Нагрев 520 °С, 1 час. | 0,1654 | 0,4760 | 2,8660 | 12 |
| 62 | Закалка 950 °С, вода, Нагрев 550 °С, 1 час. | 0,1962 | 0,4549 | 2,8685 | 15,2 |
| 63 | | 0,2002 | 0,4779 | 2,8711 | 8,1 |
| 503 | | 0,1656 | 0,6040 | 2,8642 | 18 |
| 504 | | 0,1632 | 0,4250 | 2,8600 | 24 |
| 66 | Закалка 950 °С, вода, Нагрев 570 °С, 1 часа. | 0,2132 | 0,4496 | 2,8688 | 37 |
| 67 | | 0,1994 | 0,4363 | 2,8705 | 28 |
| 505 | | 0,1675 | 0,5200 | 2,8710 | 35 |
| 506 | | 0,1758 | 0,5750 | 2,8642 | 25 |
| 70 | Закалка 950 °С, вода. Нагрев 590 °С, 1 час. | 0,2320 | 0,4497 | 2,8697 | 24,1 |
| 71 | | 0,2274 | 0,4346 | 2,8675 | 32,6 |
| 507 | | 0,1760 | 0,6250 | 2,8630 | 45 |
| 508 | | 0,1540 | 0,4232 | 2,867 | 52 |
| 74 | Закалка 950 °С, вода, Нагрев 620 °С, 4 час. | 0,2352 | 0,4741 | 2,8703 | 30 |
| 75 | | 0,2249 | 0,4192 | 2,8714 | 34 |
| 601 | | 0,1750 | 0,4506 | 2,8686 | 36 |
| 602 | | 0,17612 | 0,4453 | 2,8700 | 38 |
| 82 | Закалка 950 °С, вода, Нагрев 660°С, 1 час. | 0,2019 | 0,4578 | 2,8708 | 33,7 |
| 83 | | 0,2138 | 0,4978 | 2,8698 | 24,8 |
| 603 | | 0,1767 | 0,4412 | 2,8720 | 22 |
| 604 | | 0,1764 | 0,4475 | 2,8740 | 38 |
| 86 | Закалка 950 °С, вода, Нагрев 680 °С, 1 час. | 0,1946 | 0,4455 | 2,8681 | 23,6 |
| 87 | | 0,2436 | 0,4917 | 2,8696 | 28,9 |
| 605 | | 0,1760 | 0,4567 | 2,8700 | 41 |
| 606 | | 0,1780 | 0,4612 | 2,8712 | 24 |
| 91 | Закалка 950 °С, вода, | 0,1983 | 0,4596 | 2,8683 | 24,3 |
| 92 | Нагрев 700 °С, 1 час. | 0,2518 | 0,4017 | 2,8688 | 48,1 |

Продолжение таблицы 4.2.3

| | | | | | |
|-----|--|--------|---------|-------------|------|
| 700 | Закалка 950 °С, вода, Нагрев 700 °С, 1 час. | 0,1809 | 0,5270 | 2,8634 | 35 |
| 701 | | 0,1808 | 0,4768 | 2,8668 0 | 28 |
| 95 | Закалка 950 °С, вода, Нагрев 720 °С, 1 час. | 0,2191 | 0,4192 | 2,8685 | 7 |
| 96 | | 0,1881 | 0,4363 | 2,8667 | 24,1 |
| 702 | | 0,2234 | 0,5604 | 2,8653 | 42 |
| 703 | | 0,1888 | 0,4812 | 2,8760 | 43 |
| 101 | Закалка 950 °С, вода, Нагрев 740 °С, 1 час. | 0,1977 | 0,4869 | 2,8701 | 12,1 |
| 102 | | 0,3253 | 0,4331 | 2,8669 | 46 |
| 704 | | 0,1785 | 0,4567 | 2,8524 | 44 |
| 705 | | 0,1699 | 0,4569 | 2,8666 | 32 |
| 105 | Закалка 950 °С, вода, Нагрев 760 °С, 1 час. | 0,2868 | 0,4486 | 2,8671 | 51 |
| 106 | | 0,2584 | 0,4556 | 2,8694 | 27 |
| 706 | | 0,324 | 0,4225 | 2,865 | 42 |
| 707 | | 0,1680 | 0,4632 | 2,872 | 44 |
| 109 | Закалка 950 °С, вода, Нагрев 780 °С, 1 час. | 0,2039 | 0,4910 | 2,8705 | 27,6 |
| 110 | | 0,2286 | 0,4945 | 2,8685 | 20 |
| 708 | | 0,2489 | 0,5667 | 2,860 | 0 |
| 709 | | 0,2134 | 0,04912 | 2,8658 | 22 |
| 113 | Закалка 950 °С, вода, Нагрев 800 °С, 1 час. | 0,2180 | 0,4829 | 2,8702 | 0 |
| 114 | | 0,3037 | 0,4650 | 2,8691 | 32 |
| 800 | | 0,3209 | 0,5750 | 2,8654 | 40 |
| 801 | | 0,2006 | 0,5208 | 2,865 | 36 |

По данным таблиц 4.2.2 и 4.2.3 построены графики зависимости уширения рентгеновских линий В (110), В (220), параметра решетки (a) от температуры отпуска (рисунки 4.2.17 – 4.2.30) для железа и стали. Для стали 03X11Н8М2Ф определяли количество остаточного аустенита от температуры отпуска (рисунки

4.2.29 – 4.2.30).

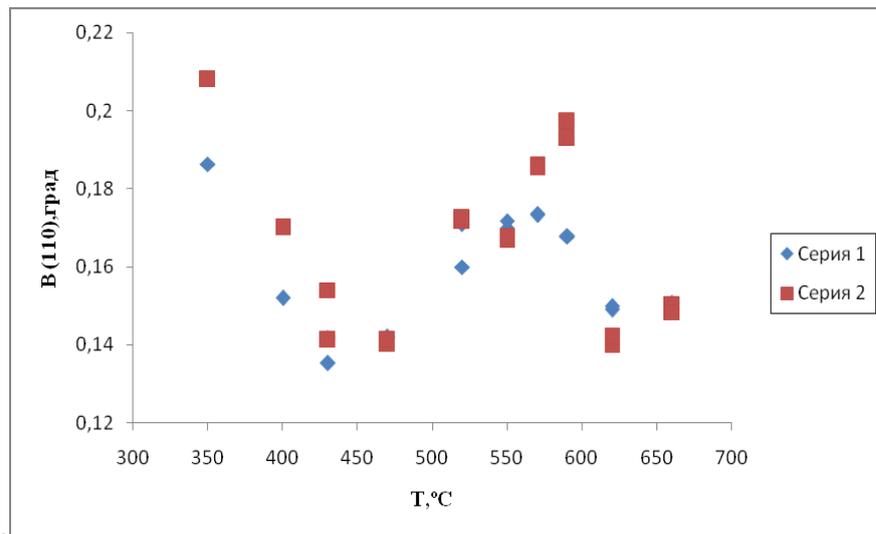


Рисунок 4.2.17 – Зависимость уширения рентгеновской линии (110) от температуры отпуска для двух серий эксперимента. Железо (0,008 % С), закалка от 1050 °С

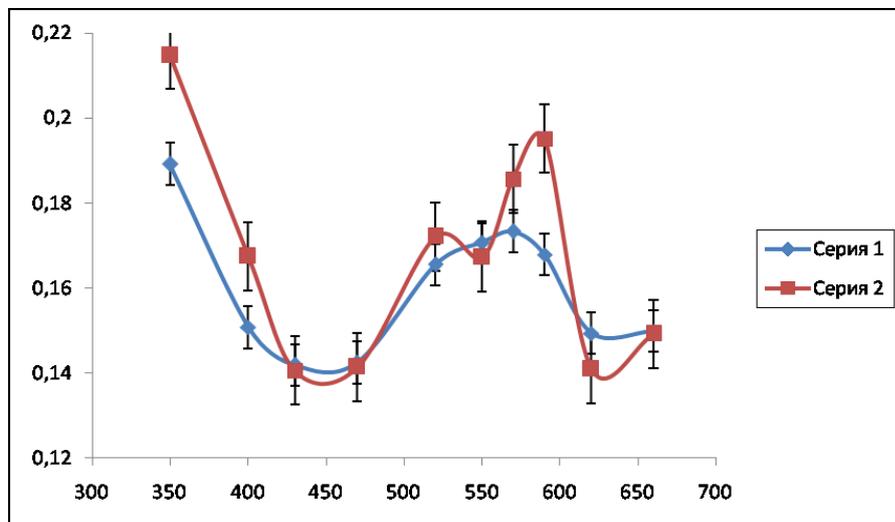


Рисунок 4.2.18 – Зависимость усредненного по двум сериям эксперимента уширения рентгеновской линии (110) от температуры отпуска. Железо (0,008 % С), закалка 1050 °С

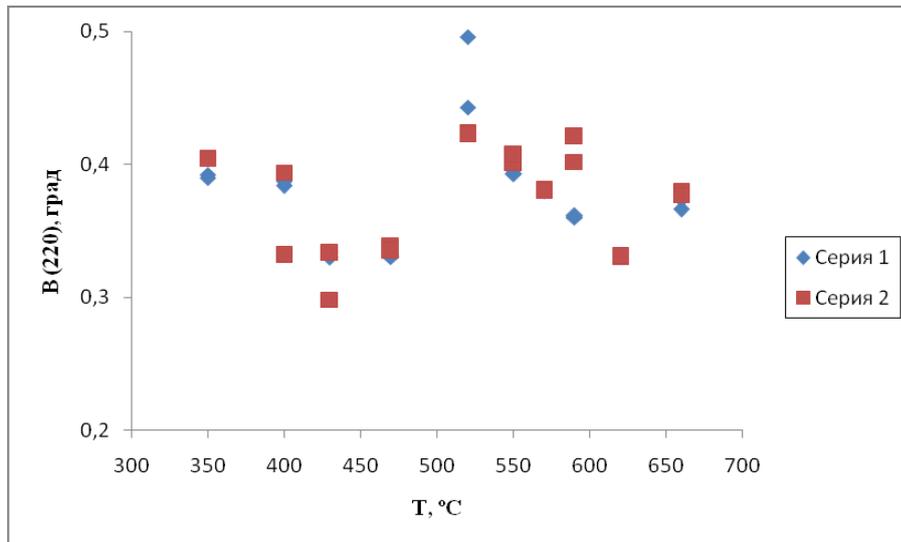


Рисунок 4.2.19 – Зависимость уширения рентгеновской линии (220) от температуры отпуска для двух серий эксперимента. Железо (0,008 % С), закалка от 1050 °С

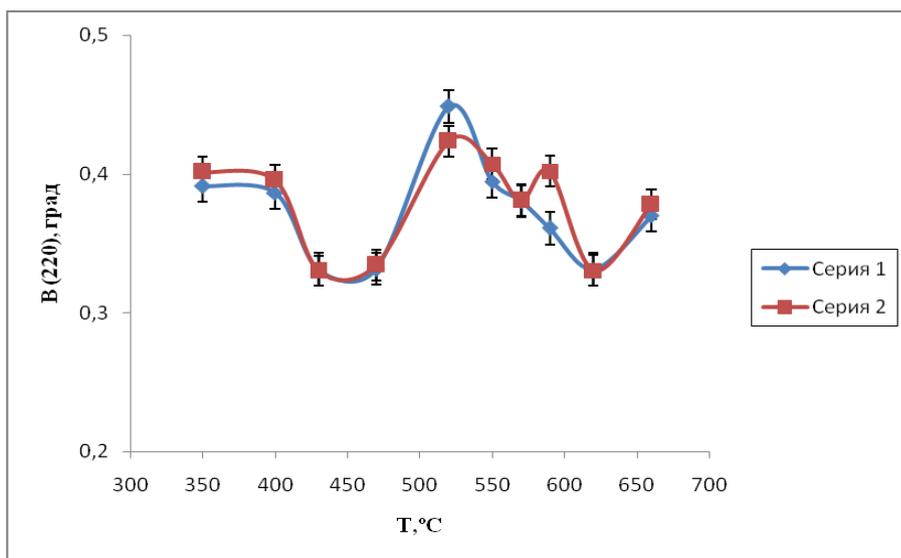


Рисунок 4.2.20 – Зависимость усредненного по двум сериям эксперимента уширения рентгеновской линии (220) от температуры отпуска. Железо (0,008 % С), закалка 1050 °С

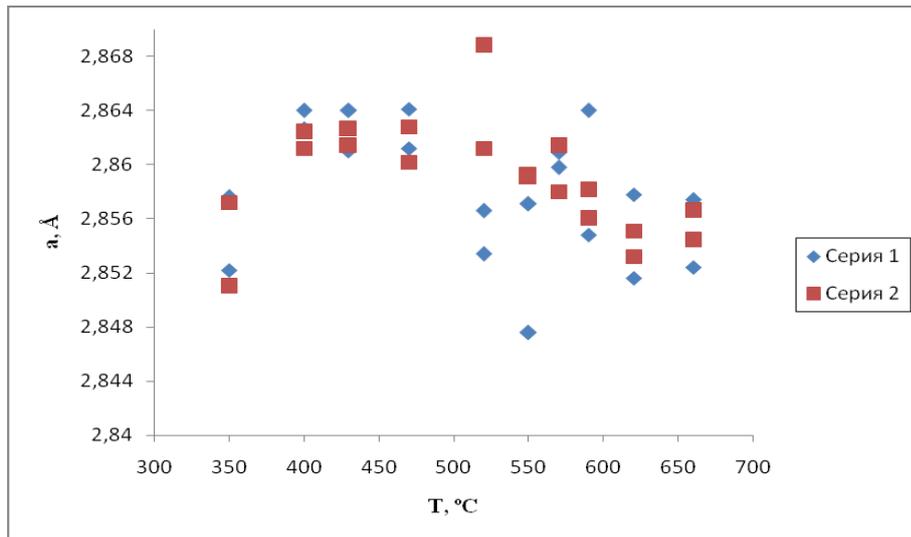


Рисунок 4.2.21 – Зависимость параметра решетки от температуры отпуска для двух серий эксперимента. Железо (0,008 % С), закалка от 1050 °С

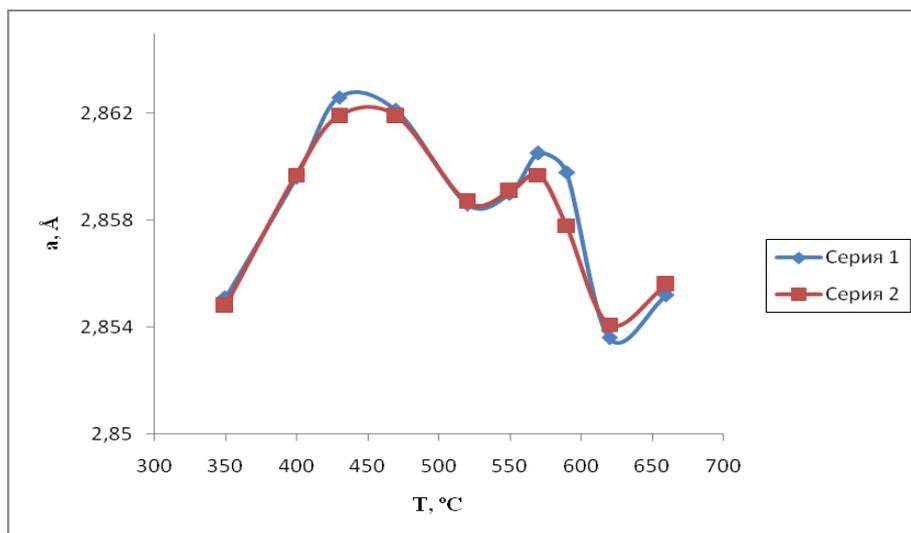


Рисунок 4.2.22 – Зависимость усредненного по двум сериям эксперимента параметра кристаллической решетки от температуры отпуска. Железо (0,008 % С), закалка 1050 °С

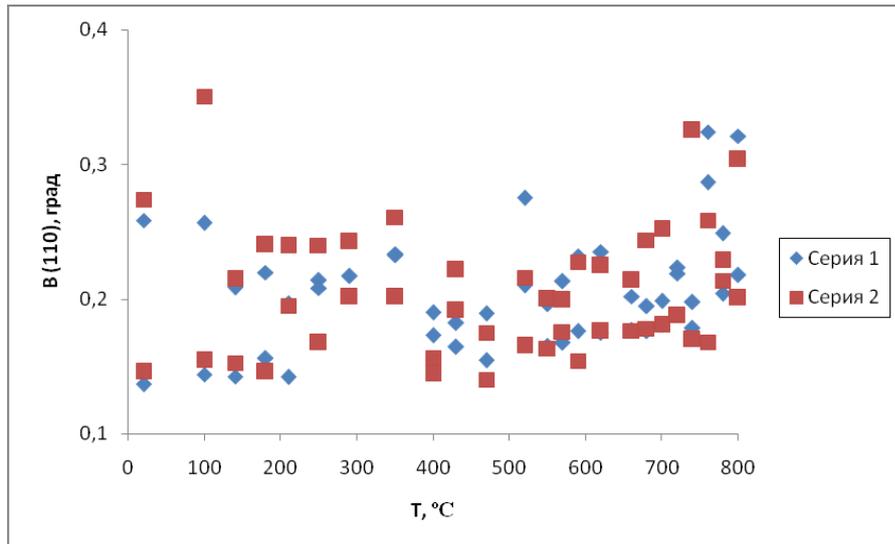


Рисунок 4.2.23 – Зависимость уширения рентгеновской линии (110) от температуры нагрева для двух серий эксперимента. Сталь 03X11H8M2Ф, закалка от 950 °С

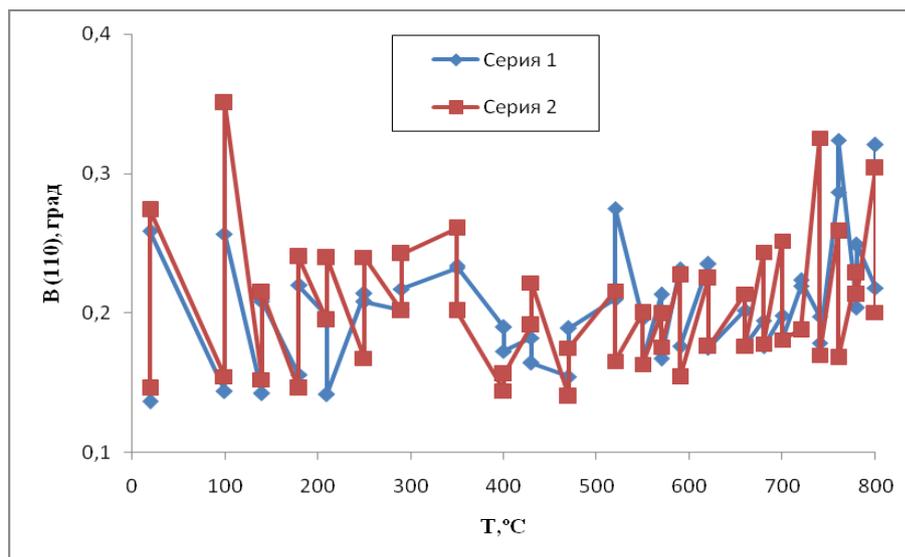


Рисунок 4.2.24 – Зависимость усредненного по двум сериям эксперимента уширения рентгеновской линии (110) от температуры нагрева. Сталь 03X11H8M2Ф, закалка 950 °С

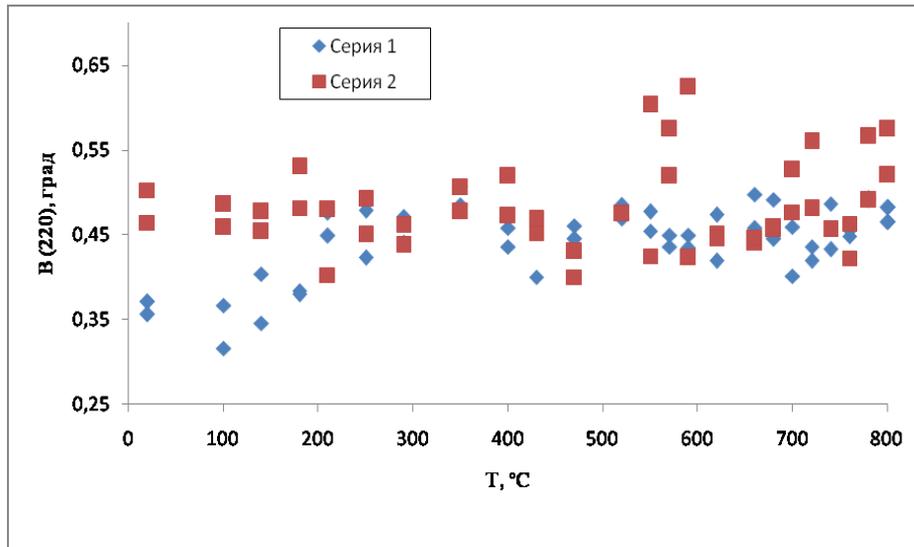


Рисунок 4.2.25 – Зависимость уширения рентгеновской линии (220) от температуры отпуска для двух серий эксперимента. Сталь 03X11Н8М2Ф, закалка от 950 °С

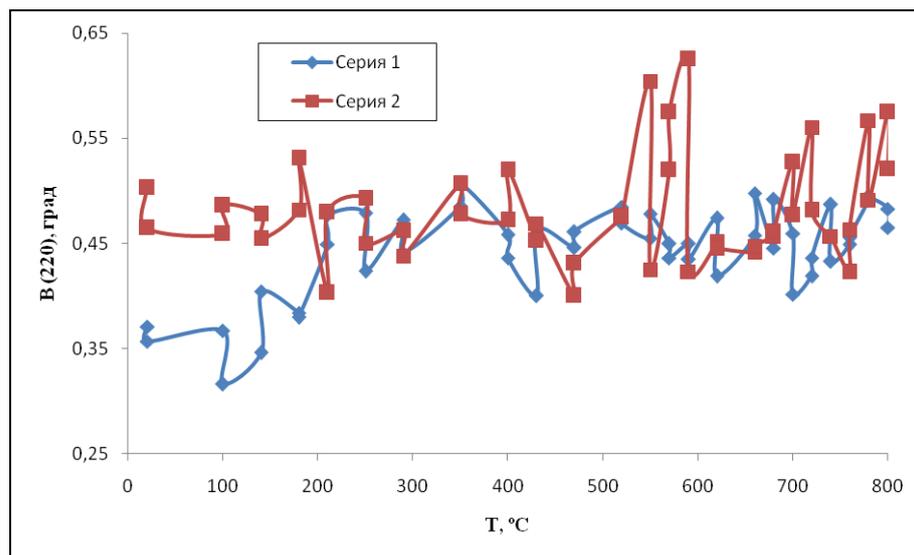


Рисунок 4.2.26 – Зависимость усредненного по двум сериям эксперимента уширения рентгеновской линии (220) от температуры отпуска. Сталь 03X11Н8М2Ф, закалка 950 °С

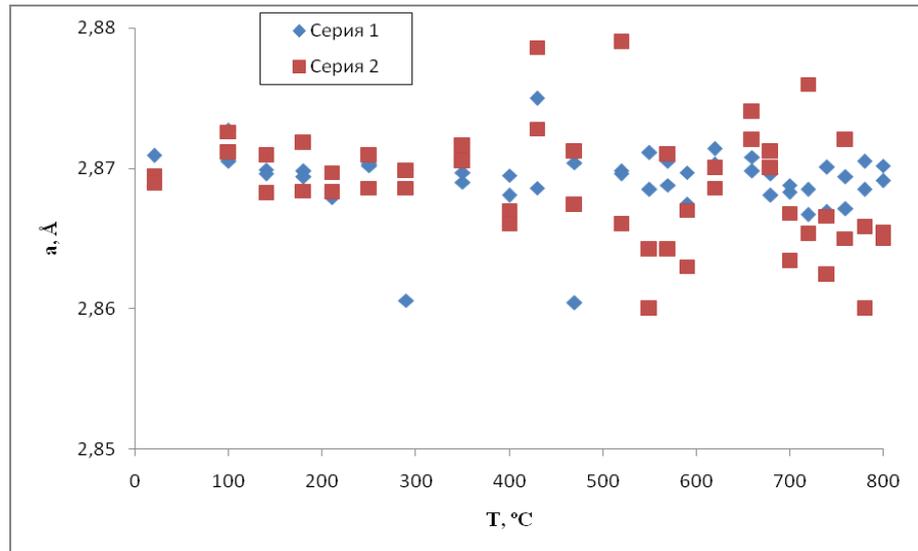


Рисунок 4.2.27 – Зависимость параметра решетки от температуры отпуска для двух серий эксперимента. Сталь 03X11Н8М2Ф, закалка от 950 °С

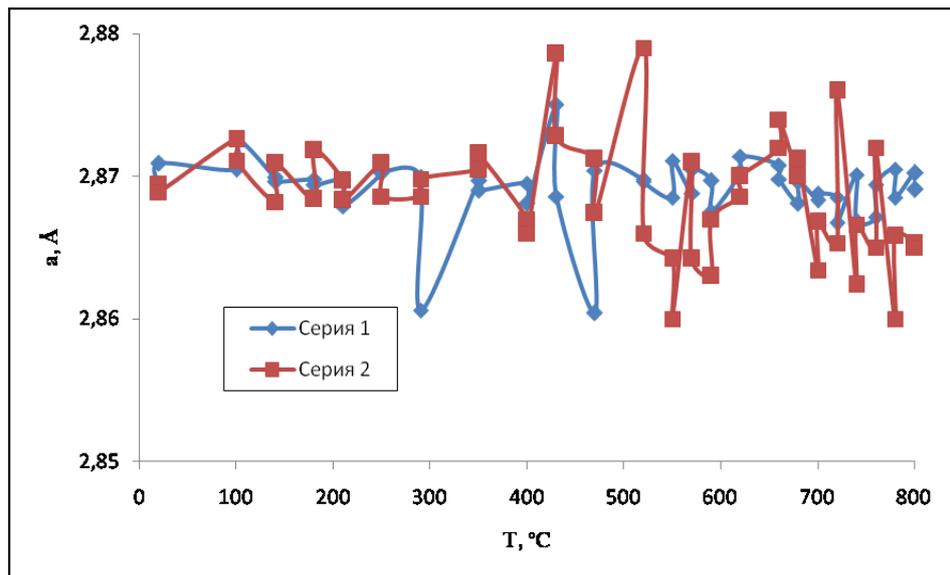


Рисунок 4.2.28 – Зависимость усредненного по двум сериям эксперимента параметра кристаллической решетки от температуры отпуска. Сталь 03X11Н8М2Ф, закалка 950 °С

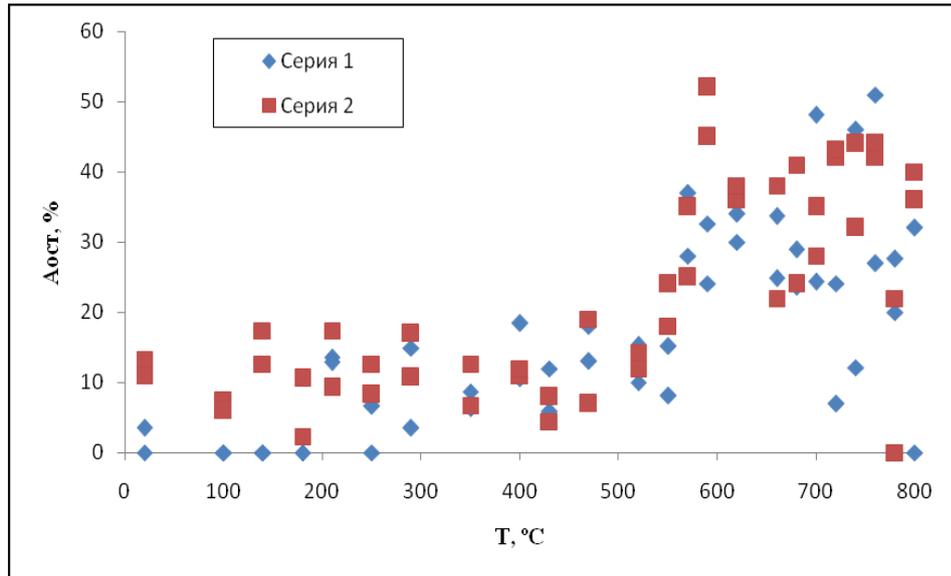


Рисунок 4.2.29 – Зависимость количества остаточного аустенита от температуры нагрева для двух серий эксперимента. Сталь 03X11Н8М2Ф, закалка от 950 °С

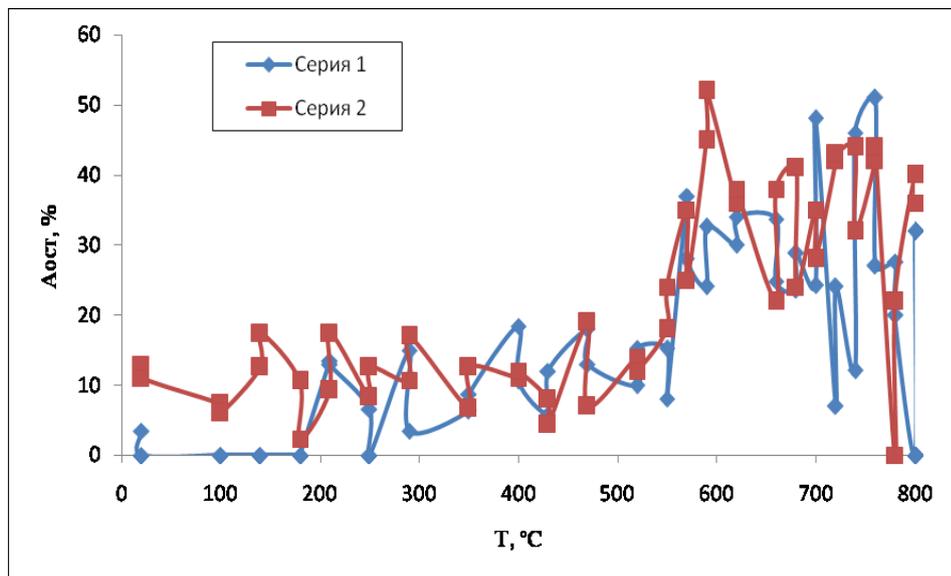


Рисунок 4.2.30 – Зависимость усредненного по двум сериям эксперимента количества остаточного аустенита от температуры нагрева. Сталь 03X11Н8М2Ф, закалка от 950 °С

На графике зависимости параметра решётки чистого железа от температуры отпуска (рисунок 4.2.22) наблюдается максимум в районе 450 °С и

минимумы на кривых уширения рентгеновских линий (110) и (220) (рисунки 4.2.18 и 4.2.20), что свидетельствует о существенных изменениях в тонкой структуре железа вблизи 450 °С.

На графиках зависимости ширины линий (110) и (220) от температуры отпуска для стали 03X11H8M2Ф также виден намек на минимум в районе 400 – 500 °С (рисунки 4.2.24 и 4.2.26) и максимум параметра решетки вблизи ~ 450 °С (рисунок 4.2.28). Однако, экспериментальные данные имеют слишком большой разброс. Делать какие-либо оценки затруднительно.

На графике зависимости количества остаточного аустенита от температуры отпуска (по результатам двух серий экспериментов) для стали 03X11H8M2Ф (рисунок 4.2.30) видно резкое увеличение количества остаточного аустенита обратного превращения в интервале температур 550 – 650 °С, что объясняет разницу между пределом текучести и пределом прочности. Это позволило рекомендовать Обуховскому заводу температуру отпуска 560 – 580 °С для резьбовых соединений.

Необходимо отметить, значительный разброс экспериментальных данных по результатам двух серий, как для стали 03X11H8M2Ф, так и для железа (0,008 % С).

4.2.8 Исследование микроструктуры железа (0,008 % С) после закалки от 1050 °С и отпуска в интервале температур 360 – 500 °С

«При отпуске мартенситной структуры состояние максимальной растворимости в кислотах (и максимальной травимости) достигается примерно при 400 °С; такую структуру иногда раньше называли осмондитом» [32].

Все образцы железа после закалки от 1050 °С в воду были отпущены в интервале температур 360 – 500 °С через каждые 20 °С (выдержка 1 час). Термическая обработка проводилась в соляных ваннах «Обуховского завода».

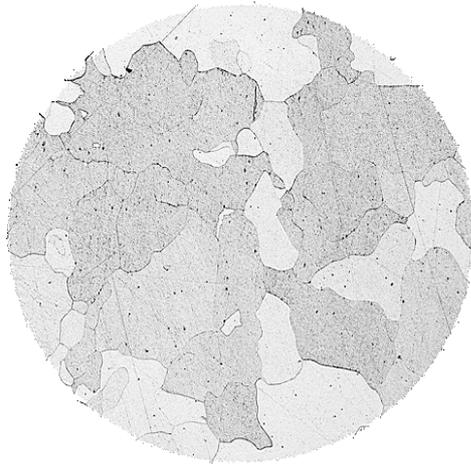
После травления образцов железа (0,008 % С) в 4 % HNO₃ в спирте (выдержка для всех образцов в 4 % HNO₃ в спирте составляла 20 сек) проводилось

исследование микроструктуры на оптическом микроскопе «Leika» и растровом электронном микроскопе JSM-7001F.

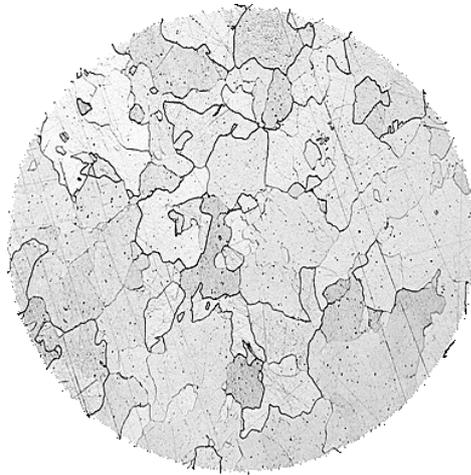
Из представленных на рисунках 4.2.31 – 4.2.34, видно что в интервале температур 400 – 420 °С наблюдается повышенная травимость границ зерен.

Повышенная травимость границ зерен отчетливо фиксируется и в электронном микроскопе при увеличении 1000 и 3000 крат (рисунок 4.2.38 и рисунок 4.2.39)

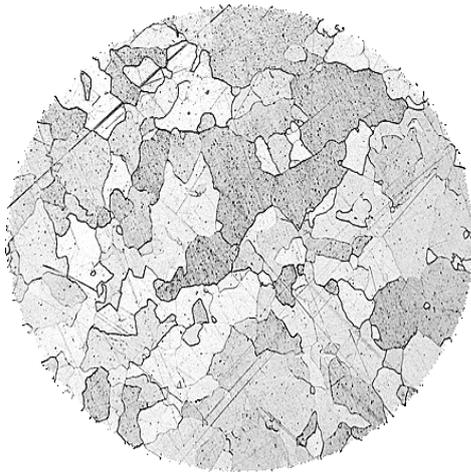
Усиление травимости границ связано с формированием карбидной фазы [83]. Для этого необходимо значительное ускорение скорости диффузии при данной температуре (420 °С). Повышение скорости диффузии возможно в тех случаях, когда имеет место превращение, например, вблизи точки Кюри.



Отпуск 380 °С



Отпуск 400 °С



Отпуск 420 °С

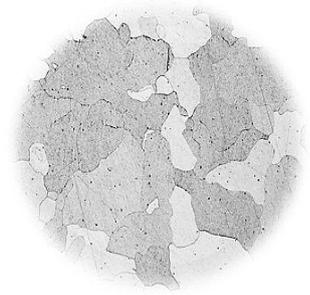
Рисунок 4.2.31 – Микроструктуры чистого железа (0,008 % С) после закалки от 1050 °С (вода) и отпуска 380 – 420 °С, выдержка 1 ч, х50 [4]



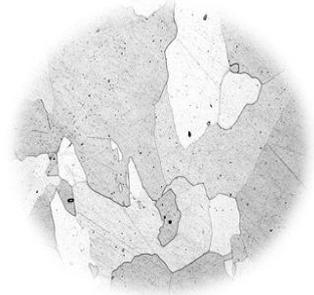
Отпуск 360 °С



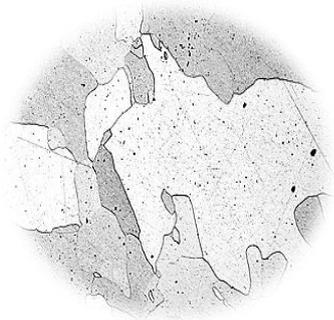
Отпуск 440 °С



Отпуск 380 °С



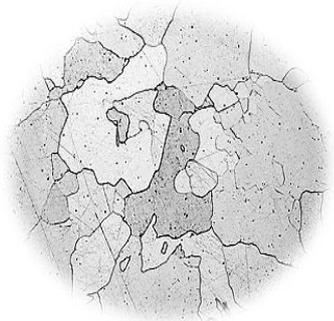
Отпуск 460 °С



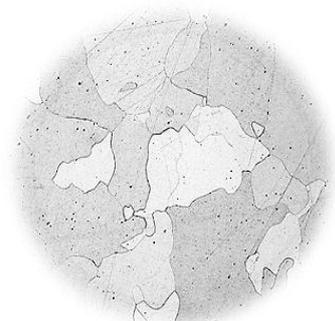
Отпуск 400 °С



Отпуск 480 °С

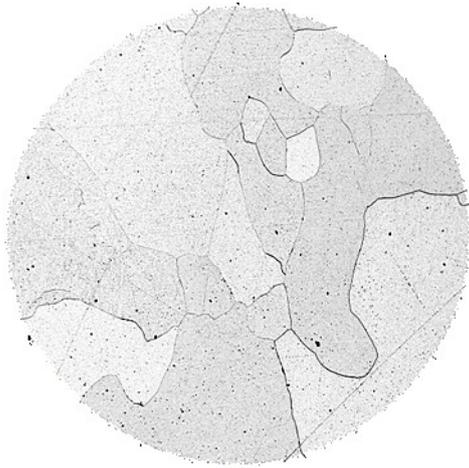


Отпуск 420 °С

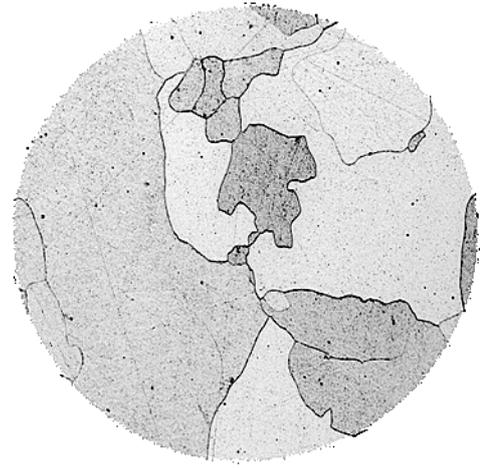


Отпуск 500 °С

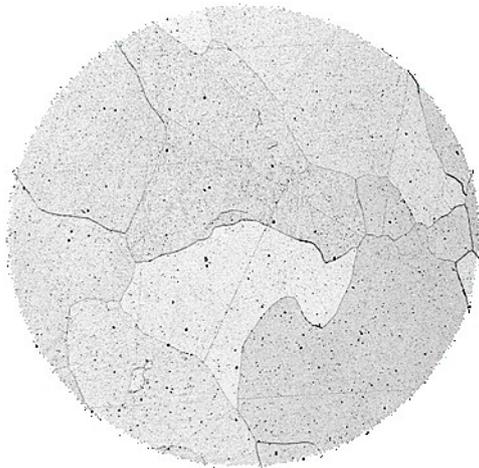
Рисунок 4.2.32 – Микроструктура чистого железа (0,008 % С) после закалки от 1050 °С (вода) и отпуска 360 – 500 °С, выдержка 1 ч, $\times 100$ [4]



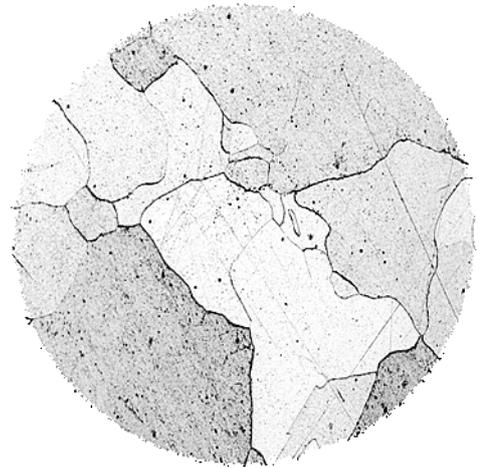
Отпуск 360 °С



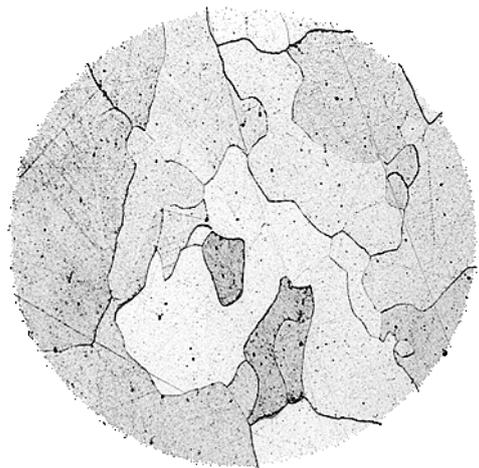
Отпуск 420 °С



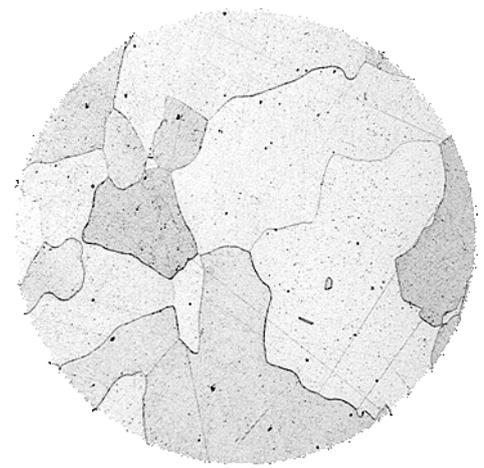
Отпуск 380 °С



Отпуск 440 °С

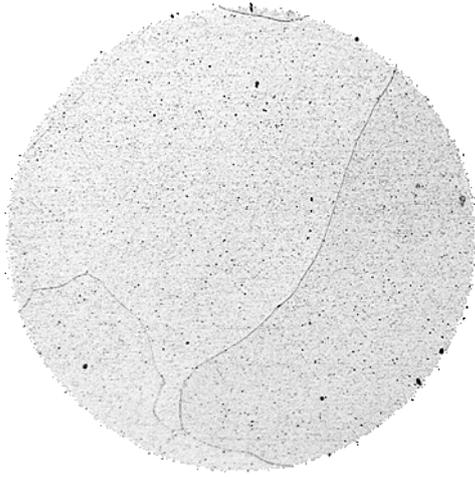


Отпуск 400 °С

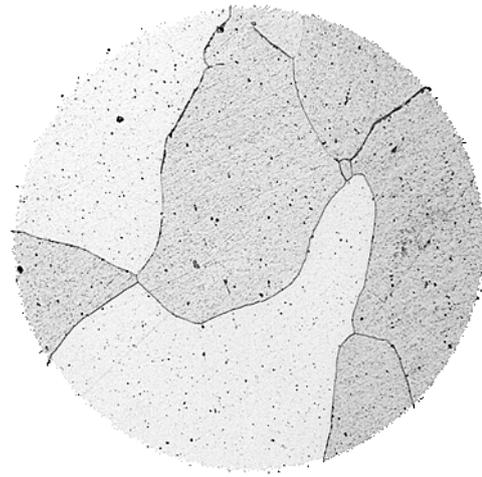


Отпуск 460 °С

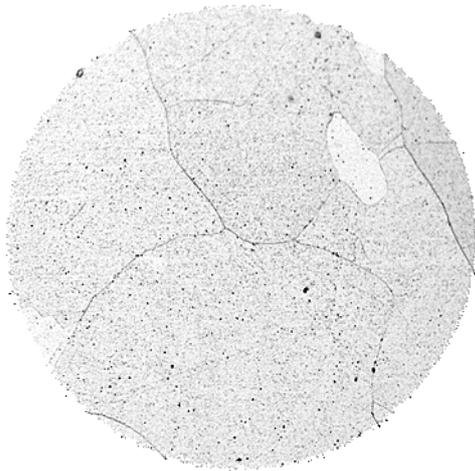
Рисунок 4.2.33 – Микроструктура чистого железа (0,008 % С) после закалки от 1050 °С (вода) и отпуска 360 – 460 °С, выдержка 1 ч, x200



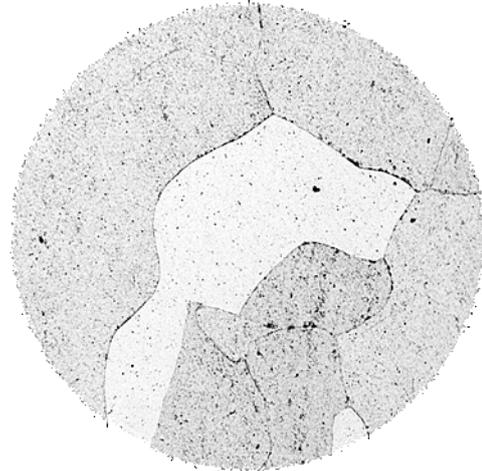
Отпуск 360 °С



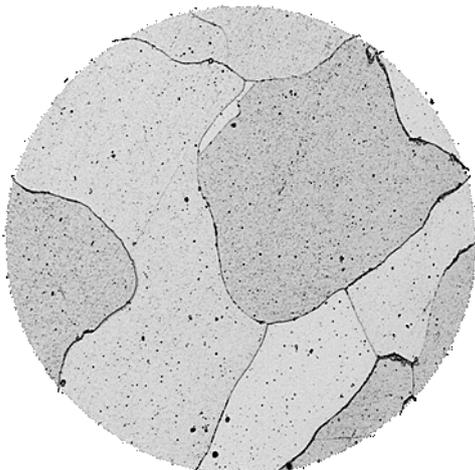
Отпуск 420 °С



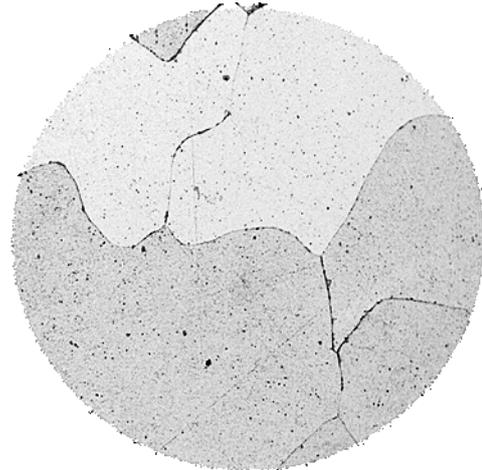
Отпуск 380 °С



Отпуск 440 °С



Отпуск 400 °С



Отпуск 460 °С

Рисунок 4.2.34 – Микроструктура чистого железа (0,008 % С) после закалки от 1050 °С (вода) и отпуска 360 – 460 °С, выдержка 1 ч, х500

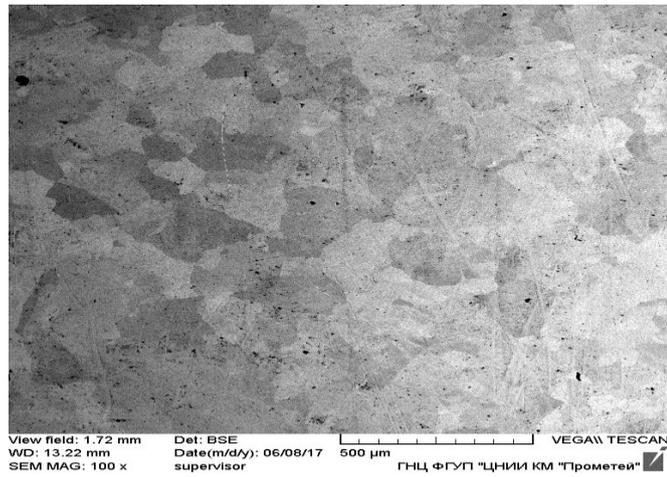
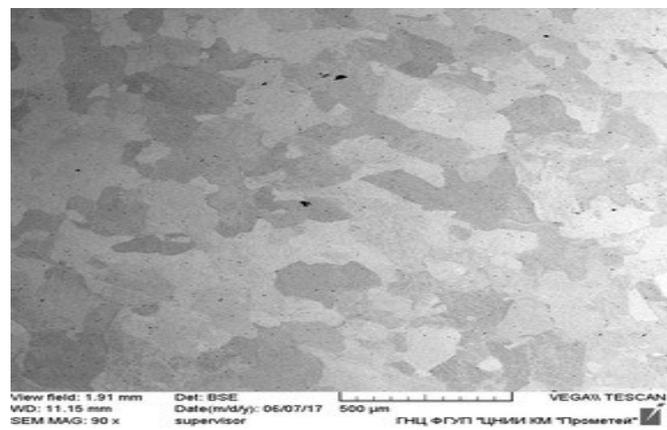
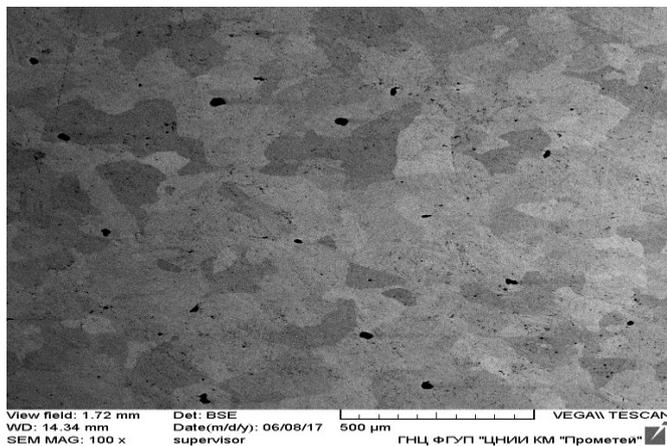
*a**б**в*

Рисунок 4.2.35 – Электронная микрофотография структуры чистого железа после закалки от 1050 °С (вода) и отпуска при 380 (*a*), 420 (*б*) и 460 °С (*в*), выдержка 1 ч, x100 [4]

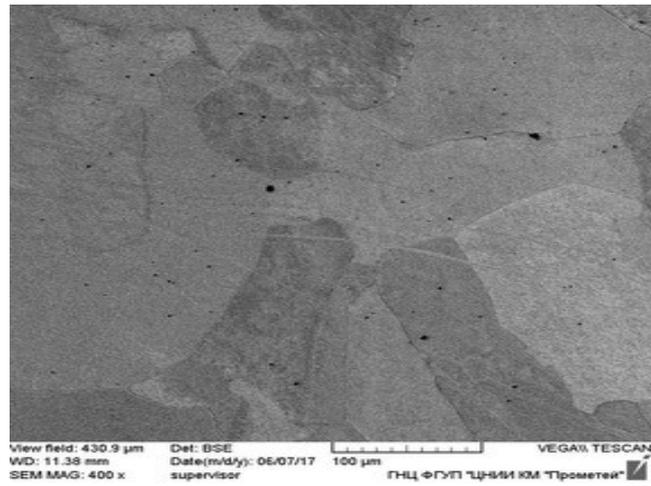
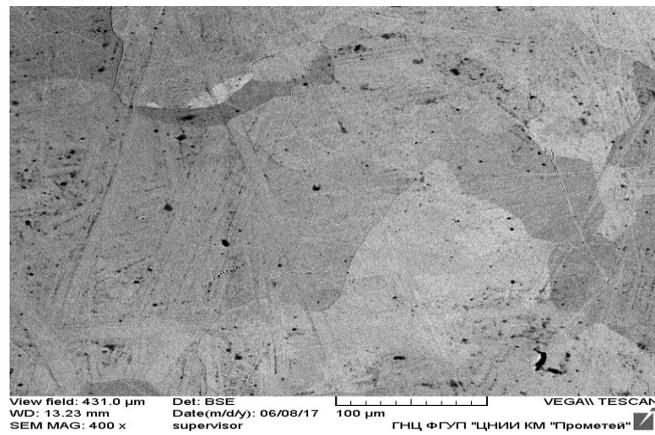
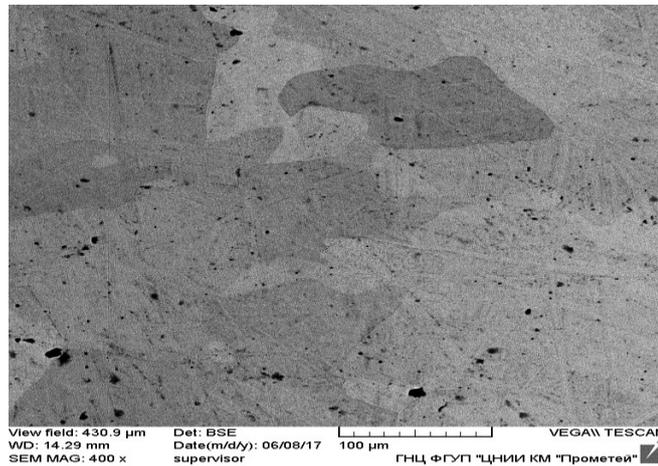
*a**б**в*

Рисунок 4.2.36 – Электронная микрофотография структуры чистого железа после закалки от 1050 °С (вода) и отпуска при 380 (а), 420 (б) и 460 °С (в), выдержка 1 ч, х400 [4]

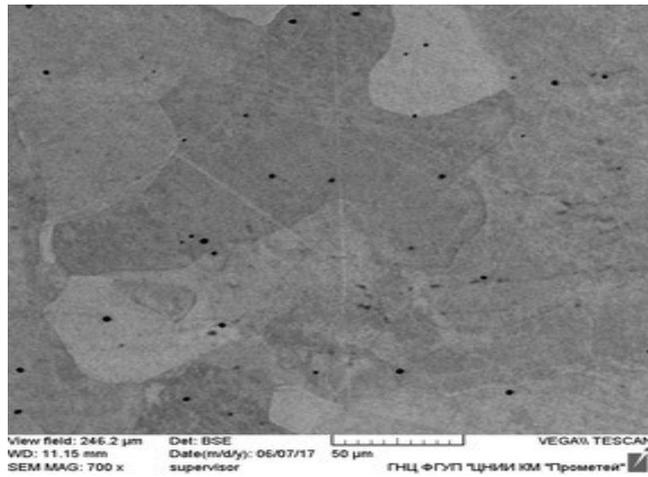
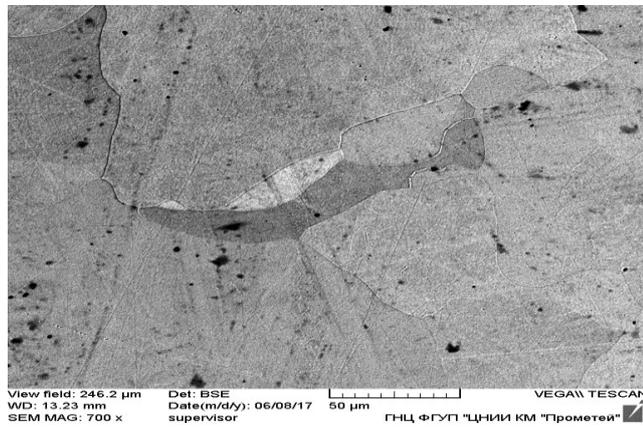
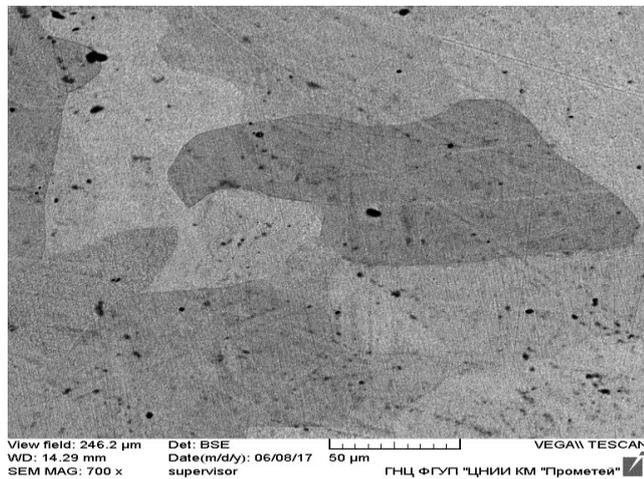
*a**б**в*

Рисунок 4.2.37 – Электронная микрофотография структуры чистого железа после закалки от 1050 °С (вода) и отпуска при 380 (а), 420 (б) и 460 °С (в), выдержка 1 ч, х700 [4]

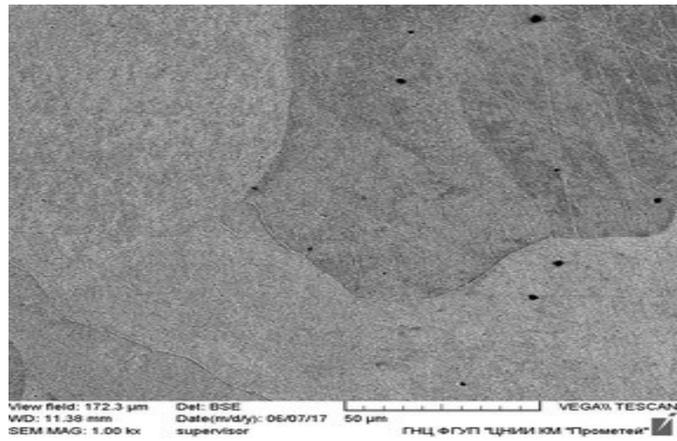
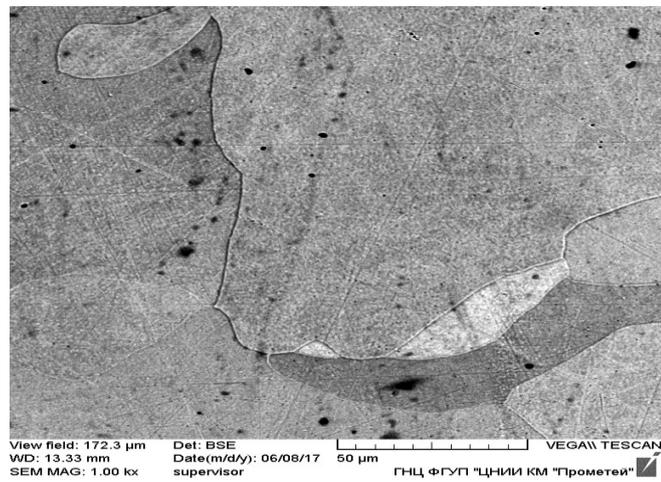
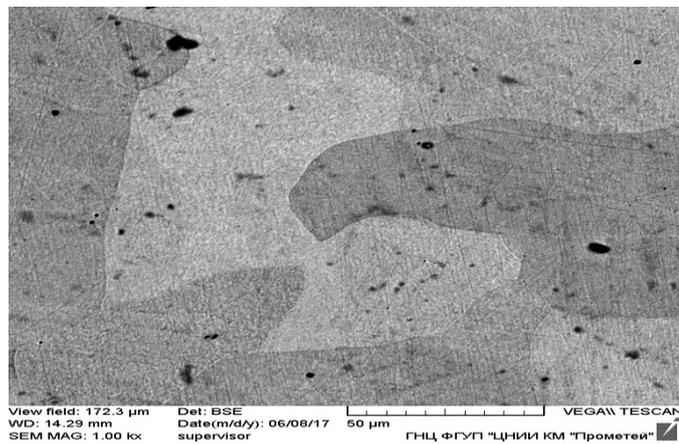
*a**б**в*

Рисунок 4.2.38 – Электронная микрофотография структуры чистого железа после закалки от 1050 °С (вода) и отпуска при 380 (*a*), 420 (*б*) и 460 °С (*в*), выдержка 1 ч , x1000 [4]

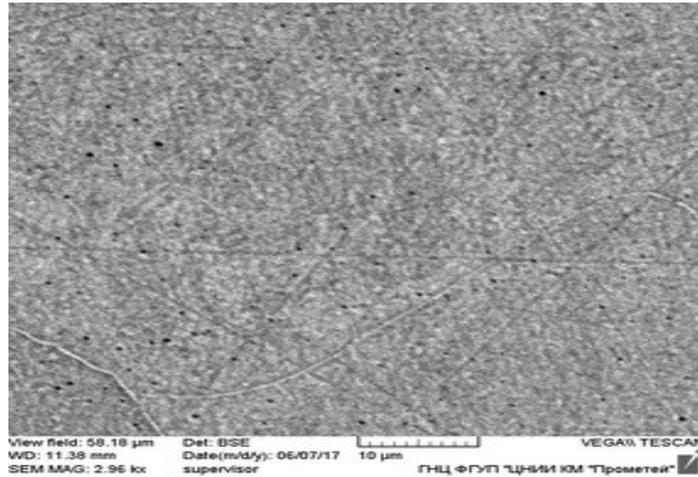
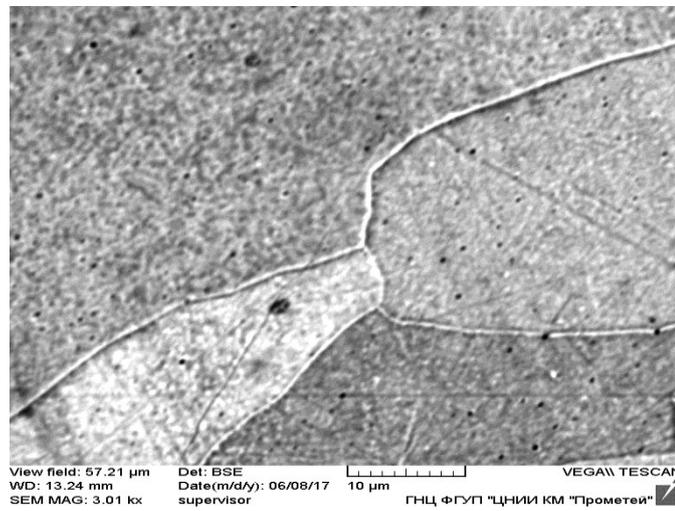
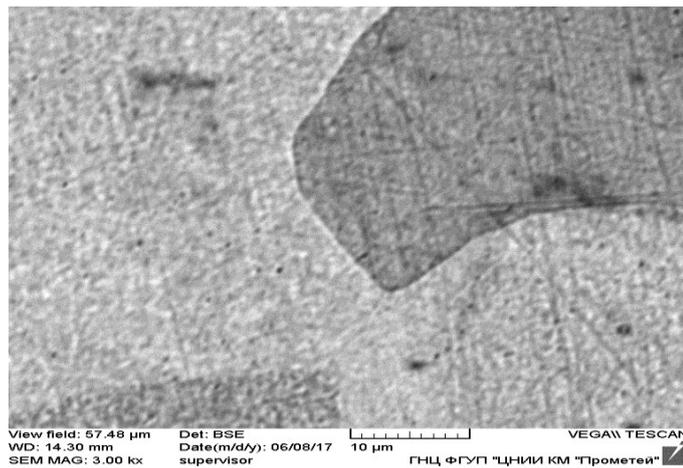
*a**б**в*

Рисунок 4.2.39 – Электронная микрофотография структуры чистого железа после закалки от 1050 °С (вода) и отпуска при 380 (*a*), 420 (*б*) и 460 °С (*в*), выдержка 1ч, х3000 [4]

4.3 Обоснование признаков превращения в железе и сталях вблизи температуры 200 °С

4.3.1. Особенности изменения свойств в железе и сталях при ~ 200 °С

Как уже отмечалось выше, для идентификации превращения согласно Г. Тамману, Э. Гудремону, А.А. Бочвару, А.М. Самарину, Б.Г. Лившицу пригодно любое свойство – изгиб или экстремум на кривых физико-механических свойств.

Феноменальный пик сопротивления осадки образцов из практически чистого железа (раздел 4.2.6; рисунок 4.2.13), многочисленные схожие экстремумы или изгибы на кривых физико-механических свойств железа и сталей при ~ 200 °С могут быть причиной предполагаемого процесса предвыделения ϵ -карбида [83, 132].

Для изучения низкого отпуска (~ 200 °С) используется магнитный анализ, к результатам которого Г.В. Курдюмов рекомендует «подходить с осторожностью» [56].

Резкое и значительное снижение намагниченности I мартенсита при ~ 160 – 220 °С (рисунок 4.3.1, кр.1) В.Д. Садовский называет «некоторым» [98], а А.М. Белоус и др. связывают его с выделением неизвестной немагнитной или маломагнитной фазой [9]. И.Н. Богачев и В.Г. Пермяков [11] снижение I продуктов отпуска при 275 – 350 °С после закалки связывают с точкой Кюри цементита, что вряд ли верно, т.к. I изолированного цементита растет до 180 °С (рисунок 4.3.1, кр. 2) [61]. Такое же снижение I у продуктов изотермического отпуска при 250 °С стали У12А (рисунок 4.3.2), закалки сталей с содержанием углерода 0,5, 0,84, 1,0 и 1,23 % (рисунок 4.3.3), отжига, закалки и отпуска при 570 °С с холодной деформацией на 12 – 70 % и без нее, что исключает влияние структуры (рисунок 4.3.4) [9]. Все кривые I – t названы «однотипными» [9]. Поэтому все они изображены на рисунке 4.3.1 одной кривой 1. Обратимся к свойствам железа – основе сталей.

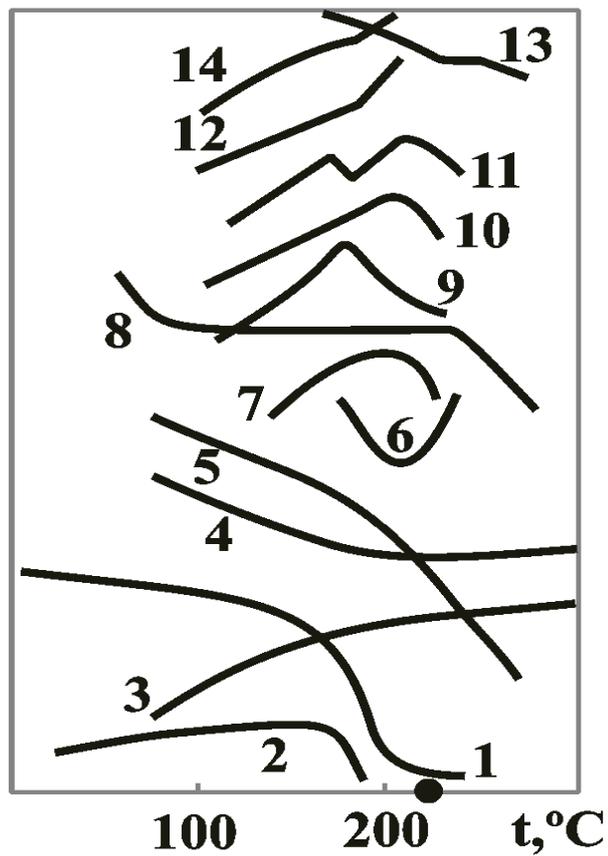


Рисунок 4.3.1 – Схематизированная зависимость свойств железа и стали от температуры нагрева или отпуска. Пояснения в тексте. ● – тепловой эффект у железа (Робертс-Аустен). Однотипные эффекты на рисунке 6 изображены одной кривой

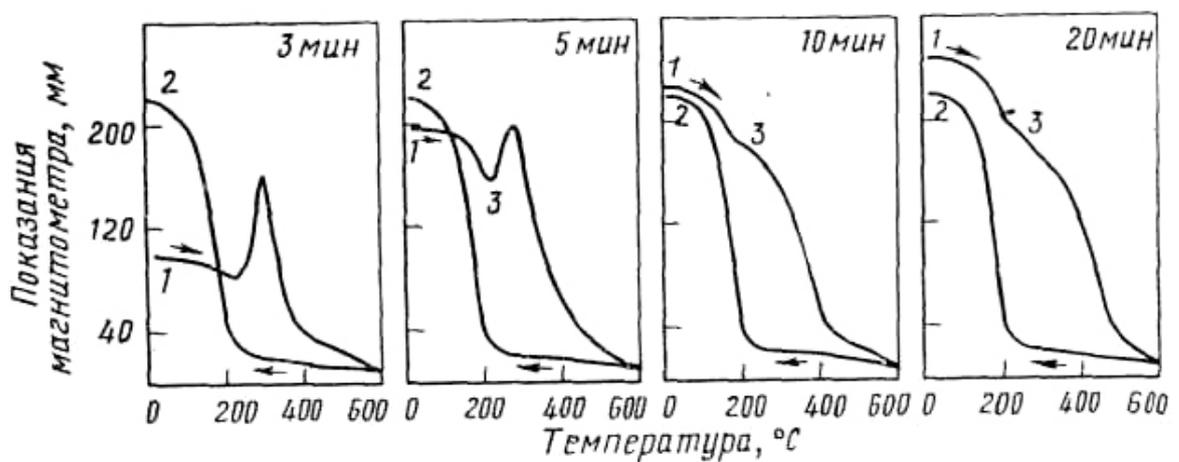


Рисунок 4.3.2 – Термомагнитные кривые стали У12А после отпуска при 250 °C [9]

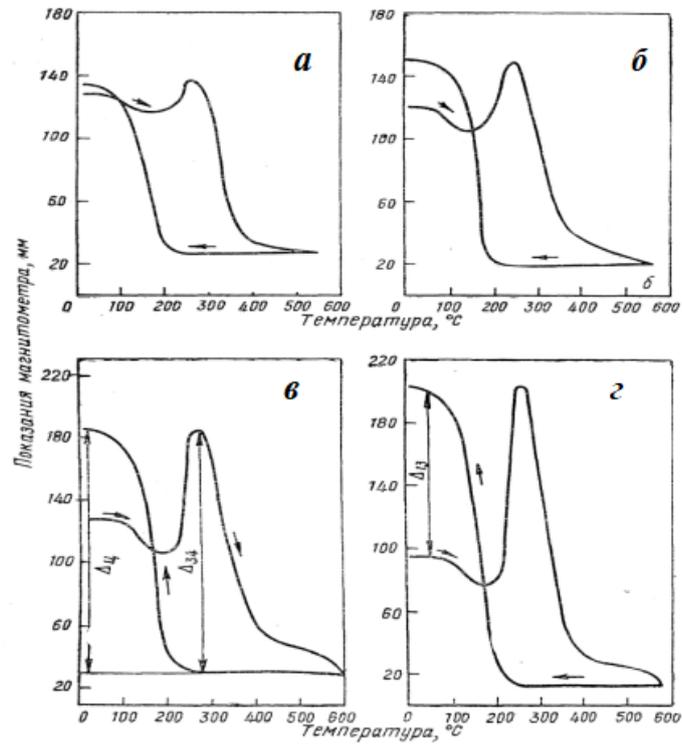


Рисунок 4.3.3 – Термомагнитные кривые нагрева закаленных железоуглеродистых сплавов с разным содержанием углерода (%): *а* – 0,5; *б* – 0,84; *в* – 1,0; *г* – 1,23 [9]

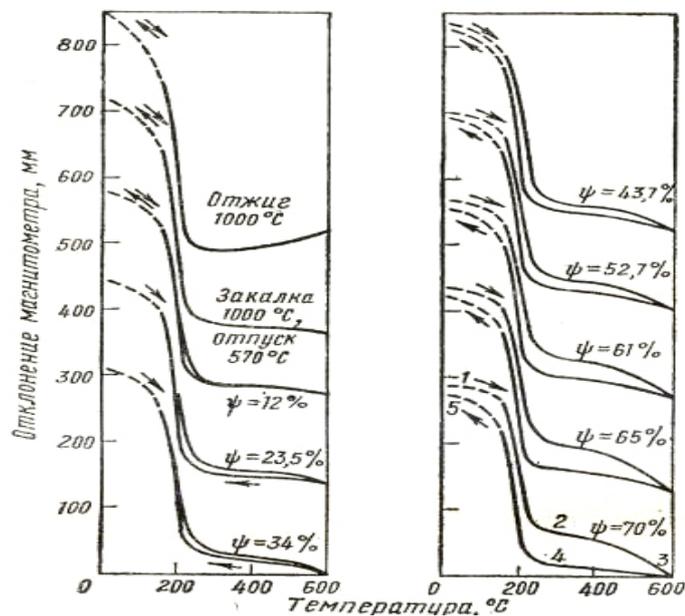


Рисунок 4.3.4 – Термомагнитные кривые холоднодеформированной стали У10А. Предварительная термическая обработка – закалка от 1000 °С + отпуск 570 °С. Деформация волочением [9]

Самый выразительный эффект – изгиб кривой температурной (0 – 1100 °С) зависимости числа Лоренца – находится при ~ 200 °С (рисунок 4.3.2, кр. 3) [29]. Это подтверждается резким снижением остаточной индукции перлита и сорбита при 180 °С, которое Р. Бозорт [12] назвал «неожиданным». На кривой коэрцитивной силы, максимальной индукции и потерь на гистерезис изгиб при ~ 200 °С (рисунок 4.3.1, кр. 4) [62]. «В районе 200 °С характер хода кривой» коэффициента диффузии «изменяется» [126] (рисунок 4.3.5).

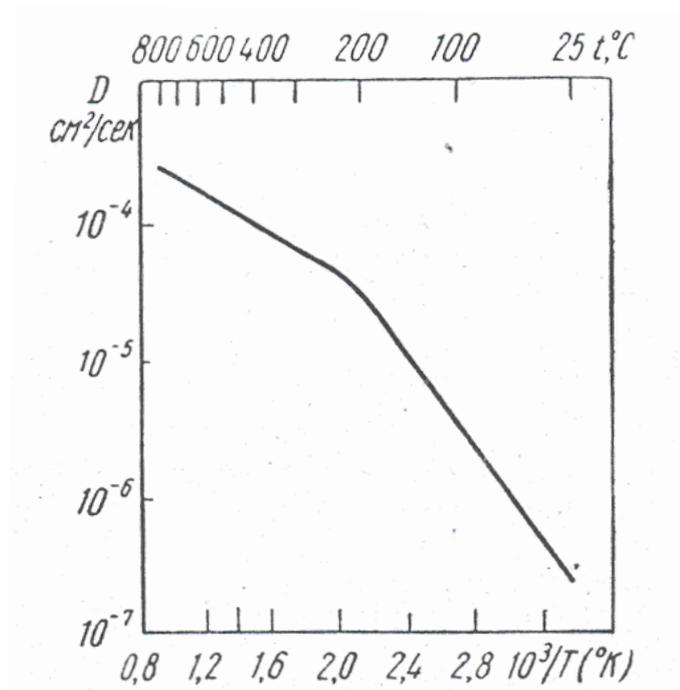


Рисунок 4.3.5 – Диффузия водорода в чистом недеформированном железе [126]

Такой же излом на кривой растворимости водорода в α -железе (рисунок 4.3.6) установлен, но не прокомментирован авторами работы [126; смотри экспериментальные точки].

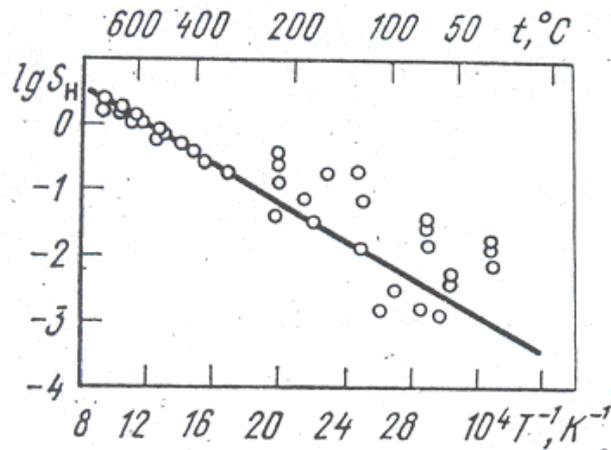


Рисунок 4.3.6 – Растворимость водорода в α -железе [126]

«Неожиданно» [5] площадка текучести на кривой растяжения наклепанной стали с 0,2 % С (75 % феррита) (рисунок 4.3.1, кр. 6, рисунок 4.3.7) исчезает после старения (20 – 650 °С) только при 200 °С, что согласно Б.Г. Лившицу [60], является признаком отсутствия деформационного старения у Fe.

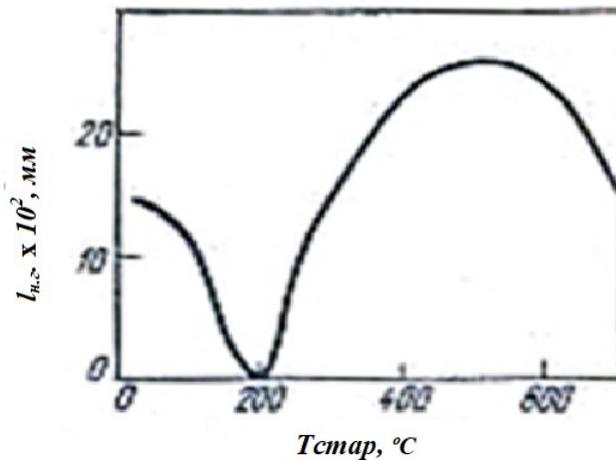


Рисунок 4.3.7 – Кривая растяжения наклепанной стали с 0,2 % С [60]

Пик внутреннего трения Кёстера, «относительно природы» которого «существуют различные мнения», почти не зависит от содержания углерода (0,7 – 1,25 %) и остаточного аустенита (рисунок 4.3.1, кр. 7) [9]. Находится он при 200 °С, т.е. вблизи характеристической температуры Дебая (~ 150 °С) вычисленной по теплоемкости. Даркен, уничтоживший 200-градусный пик «горячей» твердости (рисунок 4.3.1, кр. 7) железа отжигом при 910 °С (54 часа) в водороде [10], не

учел, что он, будучи в расплаве, а затем улетучившийся при горячем переделе, оставляет «след» в пониженной пластичности при 20 °С [38].

В паре Cu – Fe кривая термоЭДС «имеет точку поворота при ~ 250 °С» (рисунок 4.3.1, кр. 7, рисунок 4.3.8). По аналогии с кривой термоЭДС пары Fe – Ni, имеющей изгиб в точке Кюри никеля (360 °С) [60], можно предполагать превращение в Fe при ~ 200 °С [135, 159].

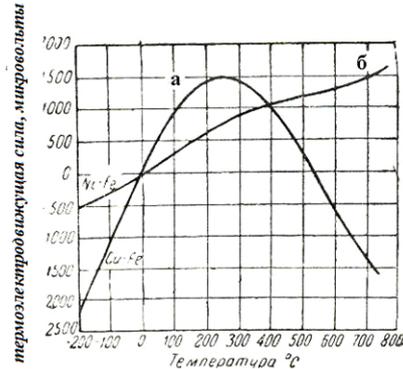


Рисунок 4.3.8 – ТермоЭДС термопар Cu – Fe (а) и Fe – Ni (б) [60]

Робертс-Аустен показал отчетливый тепловой эффект у Fe не только при A_3 , A_1 , ~ 620, ~ 450, но и при ~ 220 °С (рисунок 4.3.1). «Закон роста окисной пленки на Fe является логарифмическим (200 °С) и становится параболическим при температуре превышающим эту величину». «При температуре 200 °С, по-видимому механизм окисления претерпевает глубокие изменения» [55].

При ~ 230 °С имеет место значительный изгиб модуля сдвига (рисунок 4.3.1, кр. 8) мягкой стали [182]. Второй изгиб при ~ 110 °С также может быть связан с превращением [8], т.к. у закаленных (Э. Гудремон) [32] или наклепанных [133] сталей после отпуска при 100 °С максимальная твердость.

«Выше 500К (+ 223 °С) теплоемкость также резко возрастает ...» [60] (рисунок 4.3.1, кр. 7). На кривых теплопроводности и теплосодержания [60] железа изгибы при ~ 200 °С (рисунок 4.3.1, кр. 13, рисунок 4.3.1, кр. 12).

По-видимому, эти изменения свойств железа находят свое продолжение в изгибах при ~ 200 °С: удлинения при нагреве стали с 0,25 % С [6] и стали 70, после теплого волочения при 300 °С [9]; кривой коэрцитивной силы после отпуска

при 200 °С закаленной стали с ~ 1,0 % С [34]; в минимуме δ и ψ при ~ 200 °С нормализованной и термоулучшенной стали с 0,47 % С, несмотря на снижение σ_S [34]; в максимуме теплоемкости стали с 1,23 % С после отпуска при 250 °С [57]; в изгибе фундаментальной дилатограммы закаленной стали при ~ 180 °С (рисунок 4.3.1, кр. 14) (Ганеман и Трегер) [60, 133].

Отпуск при 200 °С провоцирует коррозию под напряжением сталей 30ХГСА, 30ХГСНА, 25Х2ГНТА [59] (рисунок 4.3.9), на прочность при изгибе надрезанных образцов из сталей 42ХА и 30ХГСА [91], испытанных при 20 и -196 °С (рисунок 4.3.10).

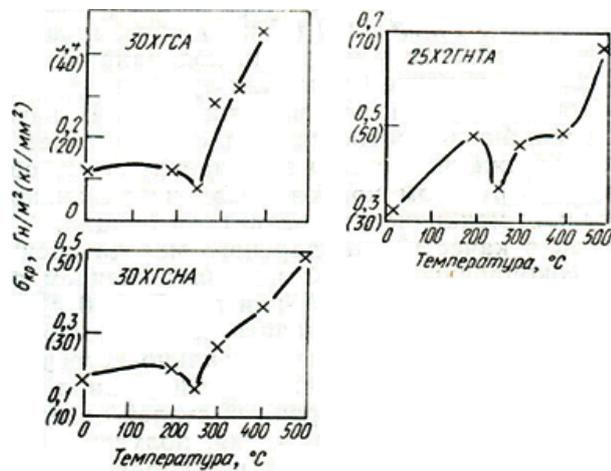


Рисунок 4.3.9 – Коррозия под напряжением сталей 30ХГСА, 30ХГСНА и 25Х2ГНТА в зависимости от температуры отпуска [59]

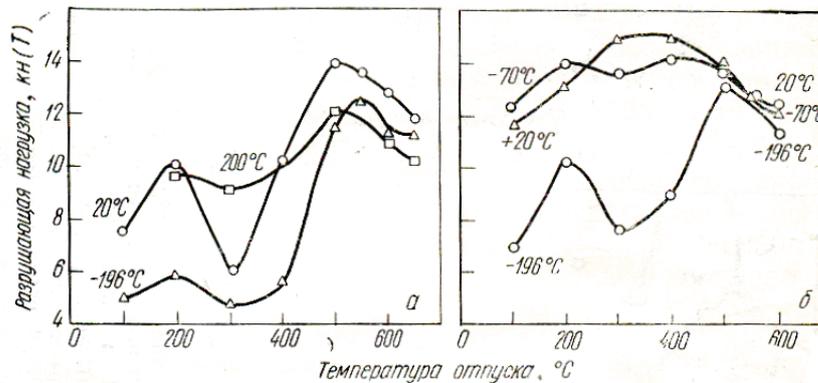


Рисунок 4.3.10 – Влияние температуры отпуска и температуры испытания на прочность при изгибе образцов диаметром 19 мм с кольцевым надрезом из стали 42ХА (а) и 30ХГСА (б) [91]

Особо отметим: одновременно у Fe при ~ 200 °C наблюдаются абсолютные максимумы ударной вязкости [96] и твердости [10] (рисунок 4.3.11), что может быть связано с процессами предвыделения, оцениваемыми по изгибу кривой коэрцитивной силы [12] и коэффициента диффузии [75].

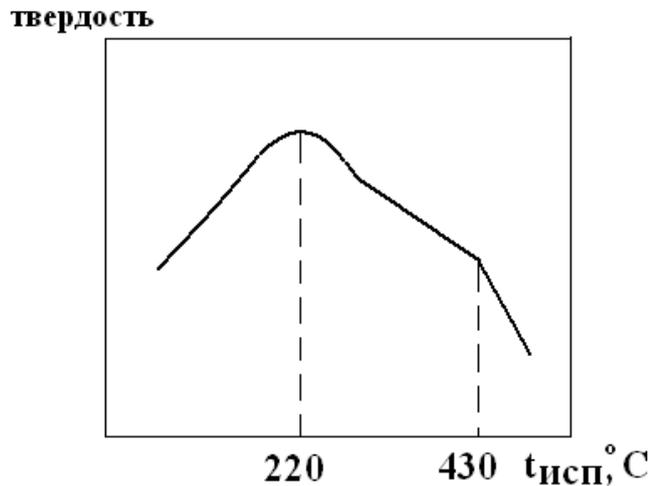


Рисунок 4.3.11 – Зависимость твердости от температуры испытания

На дилатограмме технического железа Эссера отчетливые эффекты при A_3 , A_2 , ~ 660 , ~ 620 и ~ 170 °C [179] (рисунок 4.3.12).

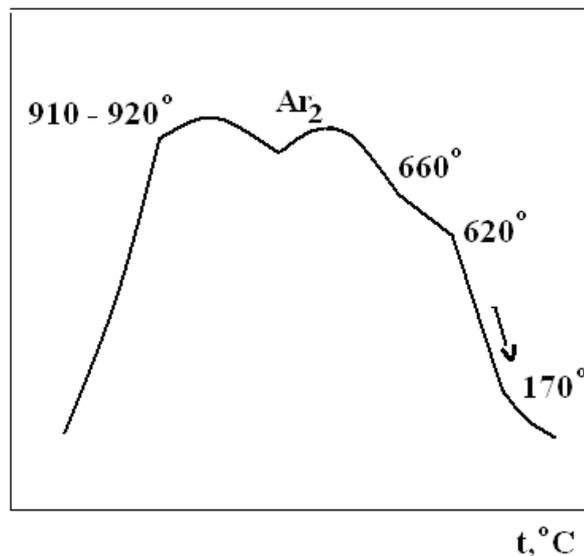


Рисунок 4.3.12 – Дилатограмма технического железа Эссера

Причину аномалий свойств железа, при ~ 200 °C можно связать с делокализацией валентных электронов при этой температуре.

Согласно В.Г. Глущенко [28] степень локализации валентных электронов железа при ~ 20 °С составляет 39 % [28]. (При «расчете степени локализации используются данные рентгенографического анализа, результаты интерпретации рентгеновских эмиссионных и адсорбционных полос, сведения по электрофизическим и магнитным свойствам, электронно-позитронной аннигиляции и характеристическим потерям энергии электронов» [28]).

Локализация электронов создает ковалентную направленную связь, затрудняющую пластическую деформацию, т.е. обеспечивает энергопоглощение при разрушении не только железа, но и других d-переходных металлов.

«Испытания на статический изгиб – наиболее мягкий, а испытания на ударный изгиб образца с надрезом – наиболее жесткий вид испытаний. Следовательно, испытания на ударный изгиб более чувствительны к возникновению в металле жестких направленных (ковалентных) связей при значениях T_x (температура хрупкости, К) будут приближаться к $0,225 T_{пл}$ » [28].

Для железа эта температура равна ~ 130 °С (407 К). Эта температура безусловно отвечает резкому повышению ударной вязкости железа, которая достигает абсолютного максимума при ~ 200 °С [25] и (или) [96], что может свидетельствовать о разрушении ковалентной связи.

Максимум достигается после отпуска при 200 °С не только ударная вязкость, связанная с движением дислокаций, но критическое напряжение при коррозии под напряжением, не связанное с этим движением [59], поскольку излом макрочрупкий.

Делокализация электронов при нагреве выше $0,225 T_{пл}$ не может объяснить хрупкость железа выше ~ 250 °С и необратимую отпускную хрупкость ($> \sim 200$ °С) закаленной стали. (Природа последней, как и обратимой, до сих пор дискуссионна [159, 171]. Но концепция В.Г. Глущенко привлекательна привлечением электронной структуры к объяснению свойств.

4.3.2 Исследование рентгеновским методом параметров тонкой структуры железа (0,008 % C) после закалки и отпуска 100 – 350 °С

Исследовали образцы кубической формы, изготовленные из железа, концентрация углерода в котором составляет 0,008 %, размерами 10x10x10мм.

Термическая обработка проводилась в соляных ваннах «Обуховского завода». Железо было закалено в воду от температур 1050 °С и 1220 °С. Затем образцы были отпущены (1 ч) в интервале температур 100 – 350 °С, через каждые 40 °С. Рентгеноструктурный анализ проводили по двум сериям эксперимента, на каждом образце дважды снимали показания уширения линий (110), (220) и параметра решетки железа.

Результаты экспериментов сведены в таблицы 4.3.1 – 4.3.4. По данным таблиц 4.3.1 – 4.3.4 построены графики зависимости уширения линий (110), (220) и параметра решетки железа от температуры отпуска (рисунки 4.3.13 – 4.3.21).

Таблица 4.3.1 – Результаты исследования параметров тонкой структуры железа, закалка 1050 °С (первая серия экспериментов)

| N образца | Режим термической обработки | B_{110} , град | B_{220} , град | a , А° |
|-----------|-----------------------------|------------------|------------------|----------|
| 31 | Закалка 1050 °С, вода. | 0,2931 | 0,4586 | 2,8582 |
| 32 | | 0,2874 | 0,4585 | 2,8600 |
| 33 | Закалка 1050 °С, вода. | 0,2857 | 0,4203 | 2,8548 |
| 34 | Отпуск 100 °С, 1 час. | 0,2952 | 0,4985 | 2,8575 |
| 35 | Закалка 1050 °С, вода. | 0,3014 | 0,4770 | 2,8568 |
| 36 | Отпуск 140 °С, 1 час. | 0,2981 | 0,4686 | 2,8543 |
| 37 | Закалка 1050 °С, вода. | 0,3012 | 0,5401 | 2,86 |
| 38 | Отпуск 180 °С, 1 час. | 0,2984 | 0,5322 | 2,864 |
| 39 | Закалка 1050 °С, вода. | 0,3160 | 0,509 | 2,8555 |
| 310 | Отпуск 210 °С, 1 час. | 0,3114 | 0,4856 | 2,8500 |

Продолжение таблицы 4.3.1

| | | | | |
|-----|------------------------|--------|--------|--------|
| 311 | Закалка 1050 °С, вода. | 0,3011 | 0,4898 | 2,8535 |
| 312 | Отпуск 250 °С, 1 час. | 0,3042 | 0,4864 | 2,8488 |
| 313 | Закалка 1050 °С, вода. | 0,2945 | 0,4661 | 2,8528 |
| 314 | Отпуск 290 °С, 1 час. | 0,3016 | 0,4666 | 2,8568 |
| 44 | Закалка 1050 °С, вода. | 0,303 | 0,4352 | 2,8575 |
| 45 | Отпуск 350 °С, 1 час. | 0,292 | 0,477 | 2,8568 |

Таблица 4.3.2 – Результаты исследования параметров тонкой структуры железа, закалка 1050 °С (вторая серия экспериментов)

| N образц а | Режим термической обработки | B_{110} , град | B_{220} , град | a , А° |
|---------------|--------------------------------|------------------|------------------|----------|
| 31 | Закалка 1050 °С, вода. | 0,3149 | 0,4707 | 2,8608 |
| 32 | | 0,2874 | 0,4138 | 2,8582 |
| 33 | Закалка 1050 °С, вода. | 0,303 | 0,4853 | 2,8568 |
| 34 | Отпуск 100 °С, 1 час. | 0,3058 | 0,4543 | 2,8542 |
| 35 | Закалка 1050 °С, вода. | 0,3141 | 0,4918 | 2,8582 |
| 36 | Отпуск 140 °С, 1 час. | 0,2975 | 0,4652 | 2,8528 |
| 37 | Закалка 1050 °С, вода. | 0,3092 | 0,5546 | 2,8663 |
| 38 | Отпуск 180 °С, 1 час. | 0,2986 | 0,5408 | 2,8625 |
| 39 | Закалка 1050 °С, вода. | 0,3205 | 0,5187 | 2,8582 |
| 310 | Отпуск 210 °С, 1 час. | 0,3200 | 0,5208 | 2,8568 |
| 311 | Закалка 1050 °С, вода. | 0,3035 | 0,4968 | 2,8555 |
| 312 | Отпуск 250 °С, 1 час. | 0,3027 | 0,5022 | 2,8501 |
| 313 | Закалка 1050 °С, вода. | 0,3018 | 0,4678 | 2,8535 |
| 314 | Отпуск 290°С, 1 час. | 0,2984 | 0,4648 | 2,8488 |
| 44 | Закалка 1050 °С, вода. | 0,2881 | 0,4352 | 2,8575 |
| 45 | Отпуск 350 °С, 1 час. | 0,2981 | 0,477 | 2,8568 |

Таблица 4.3.3 – Результаты исследования параметров тонкой структуры железа, закалка 1220 °С (первая серия экспериментов)

| N образца | Режим термической обработки | B_{110} , град | B_{220} , град | a , А° |
|-----------|---|------------------|------------------|----------|
| 41' | Закалка 1220 °С, вода. | 0,2765 | 0,4248 | 2,8608 |
| 42' | | 0,3038 | 0,5713 | 2,8649 |
| 43' | Закалка 1220 °С, вода. Отпуск 100 °С, 1 час. | 0,2905 | 0,4535 | 2,8542 |
| 44' | | 0,2768 | 0,4285 | 2,8575 |
| 45' | Закалка 1220 °С, вода. Отпуск 140 °С, 1 час. | 0,2811 | 0,4723 | 2,8568 |
| 46' | | 0,2772 | 0,4807 | 2,8542 |
| 47' | Закалка 1220 °С, вода. Отпуск 180 °С, 1 час. | 0,2788 | 0,4791 | 2,8667 |
| 48' | | 0,2724 | 0,4931 | 2,8698 |
| 49' | Закалка 1220 °С, вода. Отпуск 210 °С, 1 час. | 0,2979 | 0,48 | 2,8600 |
| 410 | | 0,2935 | 0,4375 | 2,8576 |
| 411 | Закалка 1220 °С, вода. Отпуск 250 °С, 1 час. | 0,2815 | 0,4577 | 2,8555 |
| 412 | | 0,2680 | 0,4583 | 2,8501 |
| 413 | Закалка 1220 °С, вода. Отпуск 290 °С, 1 час. | 0,2723 | 0,4391 | 2,8488 |
| 414 | | 0,2730 | 0,4681 | 2,8535 |
| 415 | Закалка 1220 °С, вода. Отпуск 350 °С, 1 час. | 0,2813 | 0,4677 | 2,8508 |
| 416 | | 0,2818 | 0,4638 | 2,8555 |

Таблица 4.3.4 – Результаты исследования параметров тонкой структуры железа, закалка 1220 °С (вторая серия экспериментов)

| № образца | Режим термической обработки | B_{110} , град | B_{220} , град | a , Å. |
|-----------|-----------------------------|------------------|------------------|----------|
| 41` | Закалка 1220 °С, вода. | | 0,4701 | 2,86 |
| 42` | | 0,2547 | 0,4869 | 2,8652 |
| 43` | Закалка 1220 °С, вода. | 0,2678 | 0,4572 | 2,8537 |
| 44` | Отпуск 100 °С, 1 час. | 0,2536 | 0,4387 | 2,8612 |
| 45` | Закалка 1220 °С, вода. | 0,2678 | 0,4723 | 2,8548 |
| 46` | Отпуск 140 °С, 1 час. | 0,2587 | 0,4587 | 2,8587 |
| 47` | Закалка 1220 °С, вода. | 0,2696 | 0,4894 | 2,868 |
| 48` | Отпуск 180 °С, 1 час. | 0,2658 | 0,4812 | 2,8628 |
| 49` | Закалка 1220 °С, вода. | 0,2687 | 0,4765 | 2,8628 |
| 410 | Отпуск 210 °С, 1 час. | 0,2885 | 0,4814 | 2,8637 |
| 411 | Закалка 1220 °С, вода. | 0,2724 | 0,4795 | 2,8548 |
| 412 | Отпуск 250 °С, 1 час. | 0,2512 | 0,4654 | 2,8488 |
| 413 | Закалка 1220 °С, вода. | 0,2737 | 0,4526 | 2,8535 |
| 414 | Отпуск 290°С, 1 час. | 0,2639 | 0,4487 | 2,86 |
| 415 | Закалка 1220 °С, вода. | 0,2714 | 0,4612 | 2,8508 |
| 416 | Отпуск 350 °С, 1 час. | 0,2737 | 0,4627 | 2,8535 |

На рисунках 4.3.13 – 4.3.21 приведены графики зависимости уширения рентгеновских линий В (110) и В (220) и параметра решетки железа от температуры отпуска, построенные по данным таблиц 4.3.1 – 4.3.4.

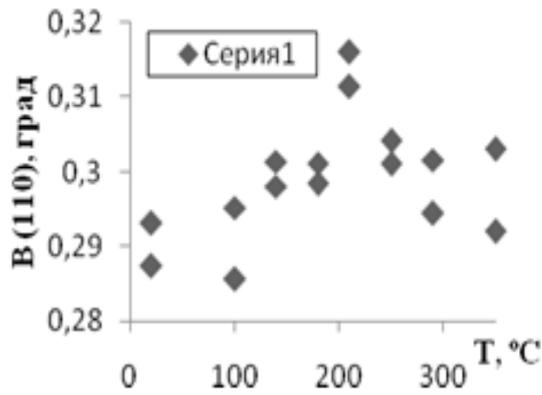
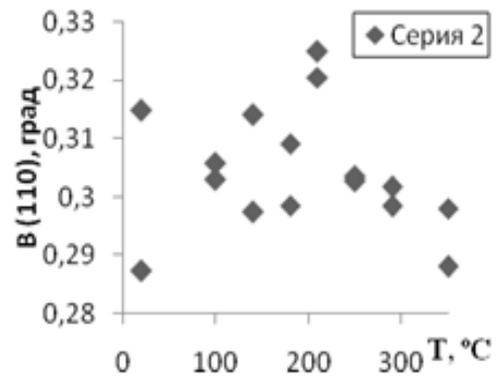
*a**б*

Рисунок 4.3.13 – Зависимость уширения рентгеновской линии В (110) от температуры отпуска железа после закалки от 1050 °С (первая серия измерений (а), вторая серия эксперимента (б))

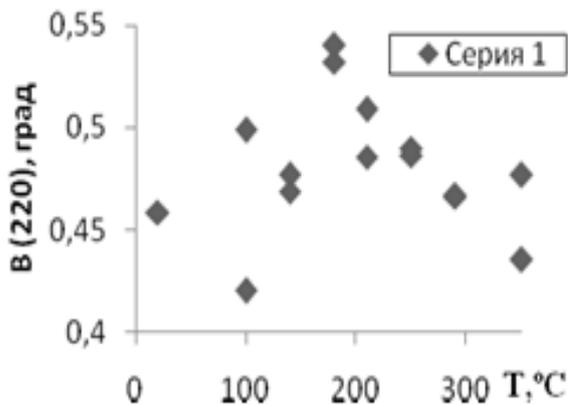
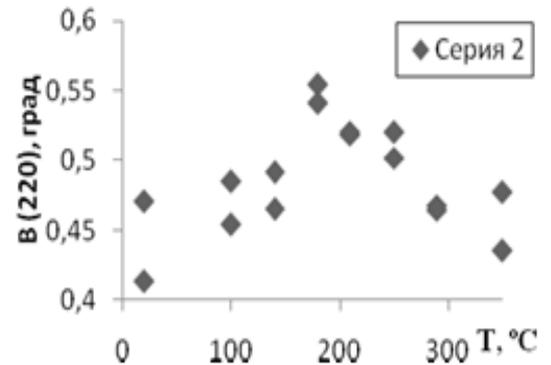
*a**б*

Рисунок 4.3.14 – Зависимость уширения рентгеновской линии В (220) от температуры отпуска железа после закалки от 1050 °С (первая серия измерений (а), вторая серия эксперимента (б))

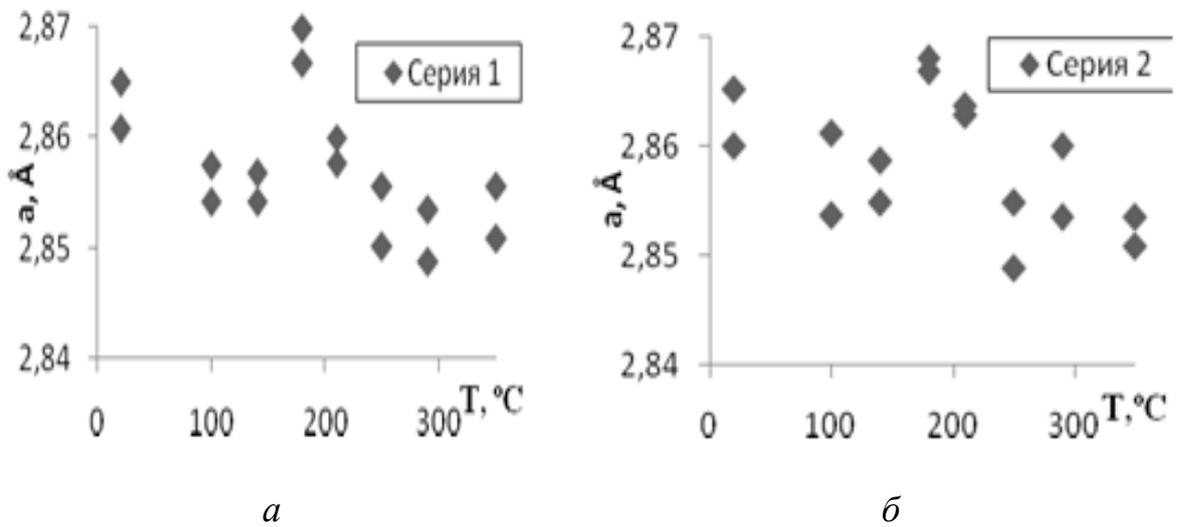


Рисунок 4.3.15 – Зависимость параметра решетки от температуры отпуска железа после закалки от 1050 °С (первая серия измерений (а), вторая серия измерений (б))

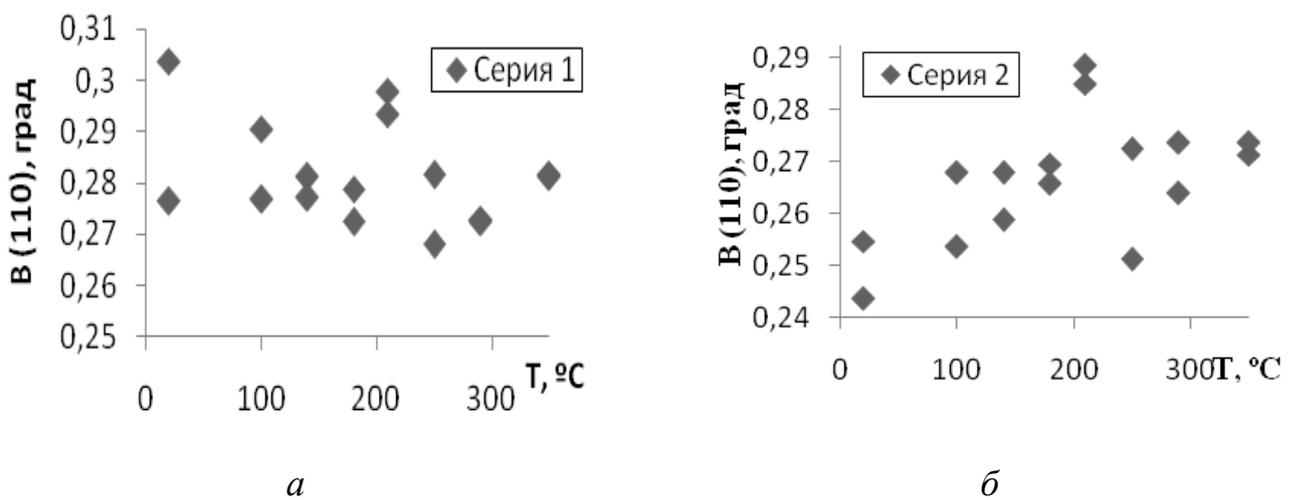


Рисунок 4.3.16 – Зависимость уширения рентгеновской линии $V(110)$ от температуры отпуска железа после закалки от 1220 °С (первая серия измерений (а), вторая серия эксперимента (б))

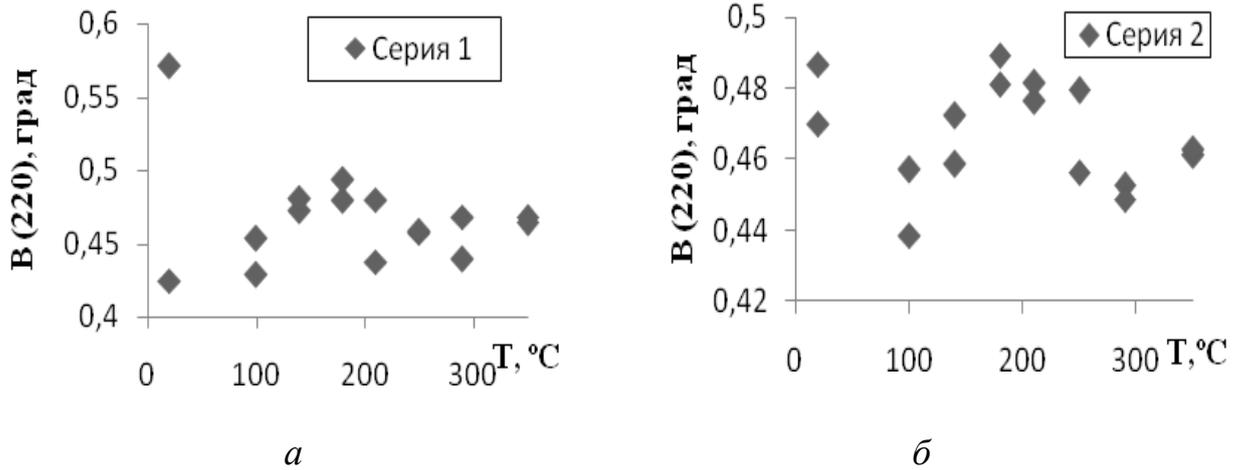


Рисунок 4.3.17 – Зависимость уширения рентгеновской линии $V(220)$ от температуры отпуска железа после закалки от $1220\text{ }^{\circ}\text{C}$ (первая серия измерений (а), вторая серия эксперимента (б))

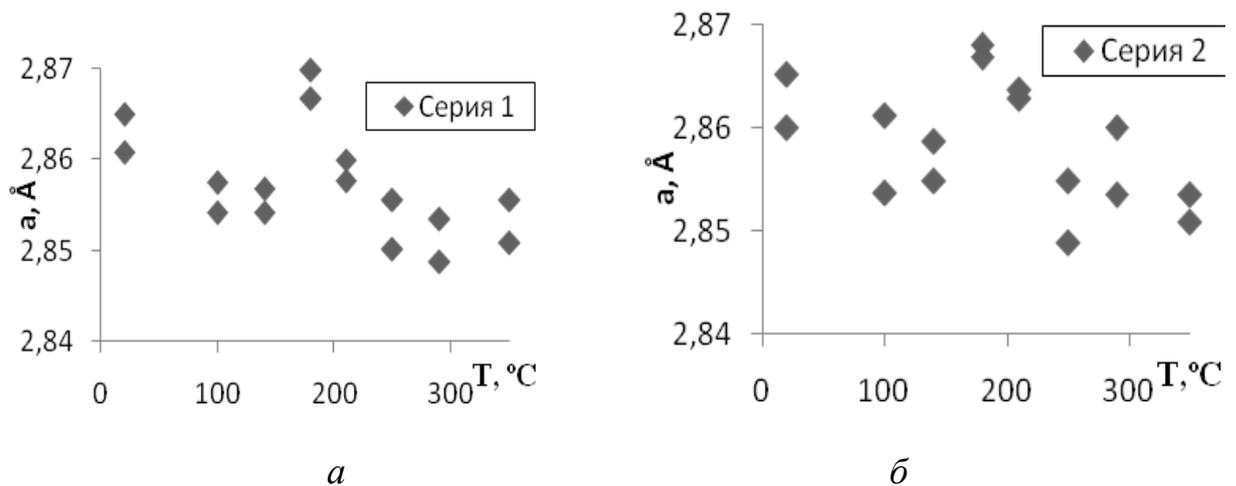


Рисунок 4.3.18 – Зависимость параметра решетки от температуры отпуска железа после закалки от $1220\text{ }^{\circ}\text{C}$ (первая серия измерений (а), вторая серия измерений (б))

По усредненным данным таблиц 4.3.1 – 4.3.4 построены графики зависимости ширины рентгеновских линий (110), (220) и параметра решётки от температуры отпуска после закалки от 1050 и $1220\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рисунки 4.3.19 – 4.3.21).

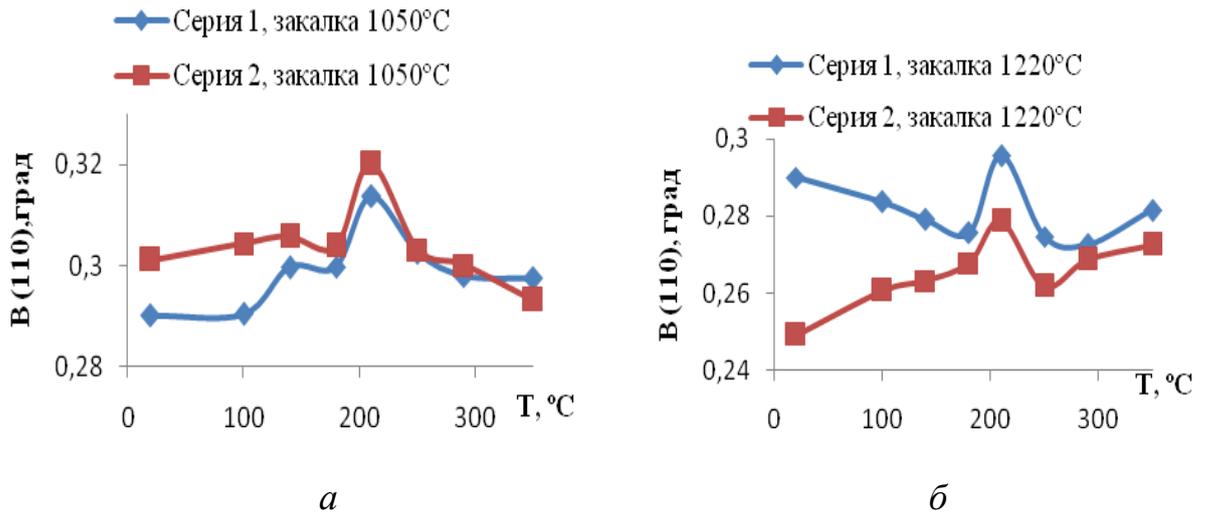


Рисунок 4.3.19 – Зависимость усредненного уширения рентгеновской линии (110) от температуры отпуска железа после закалки от 1050 °C (а) и 1220 °C (б) по двум сериям эксперимента

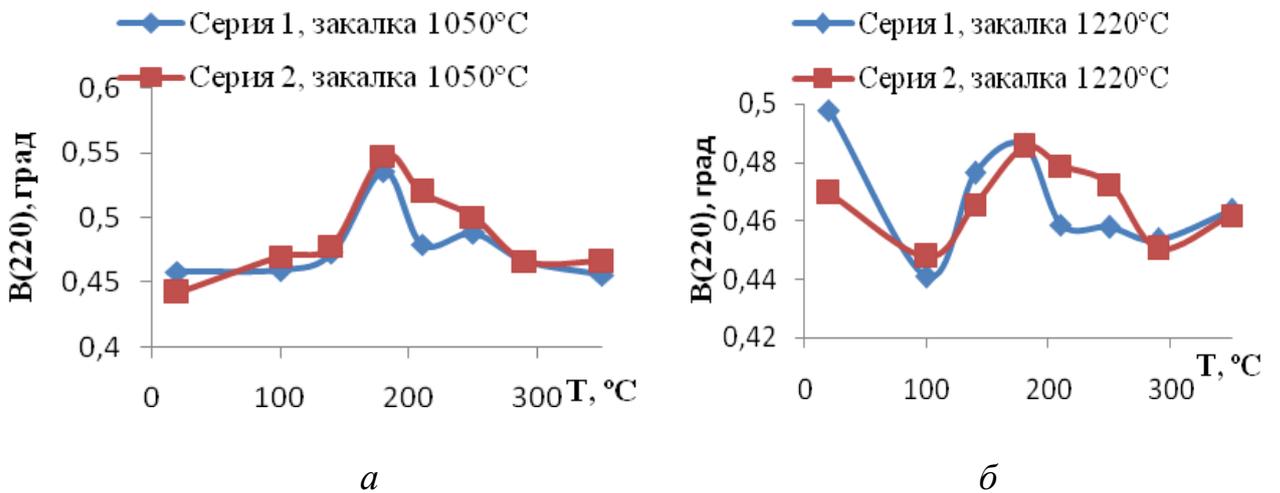


Рисунок 4.3.20 – Зависимость усредненного уширения рентгеновской линии (220) от температуры отпуска железа после закалки от 1050 °C (а) и 1220 °C (б) по двум сериям эксперимента

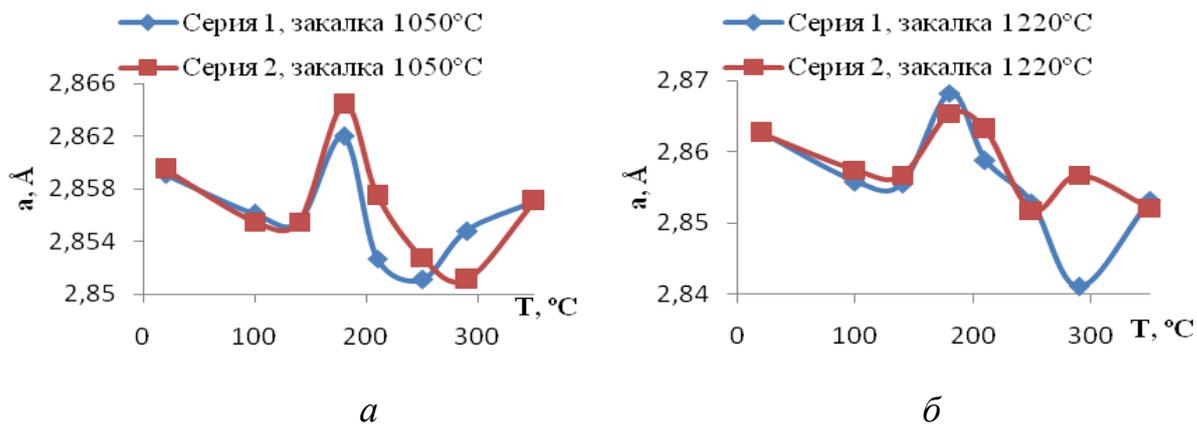


Рисунок 4.3.21 – Зависимость усредненного параметра решетки (a) от температуры отпуска железа после закалки от 1050 °C (a) и от 1220 °C (b) по двум сериям эксперимента

На рисунке 4.3.19 по двум сериям эксперимента наблюдается максимум уширения рентгеновской линии В (110) после отпуска при 210 °C (закалка от 1050 °C (a) и от 1220 °C (b)).

Независимо от температуры закалки (1050 °C или 1220 °C) по результатам двух серий эксперимента при отпуске 180 °C фиксируется отчетливый максимум уширения линии В (220) и параметра кристаллической решетки (a) (рисунки 4.3.20 и 4.3.21).

Эти результаты свидетельствуют о структурных изменениях в решетке железа (0,008 % C) вблизи 200 °C. Как известно, при этой температуре происходят не только саморазмагничивание стали [12], снижение намагниченности мартенсита и феррито-цементитной смеси (отожженной и наклепанной) [9], резкое снижение темпа уменьшения коэрцитивной силы (рисунок 4.3.22) [12].

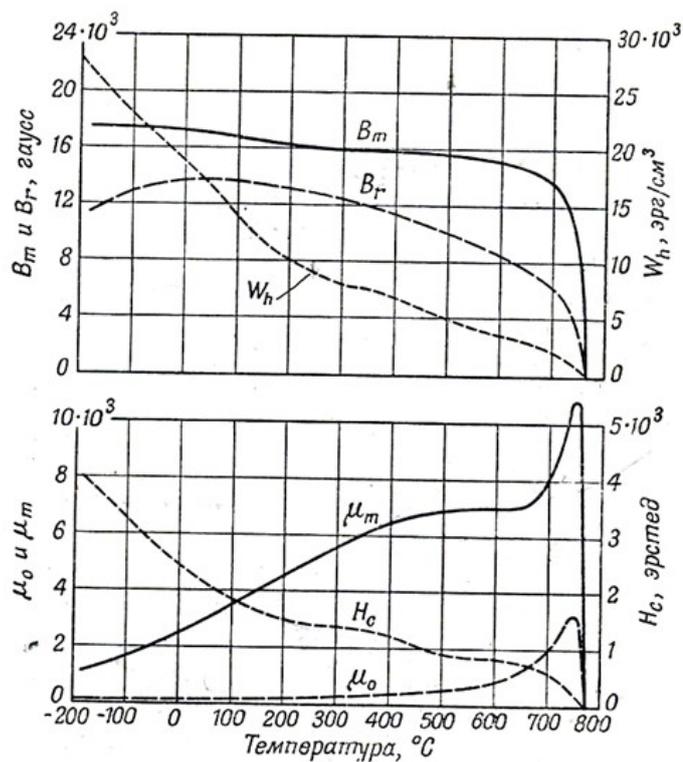


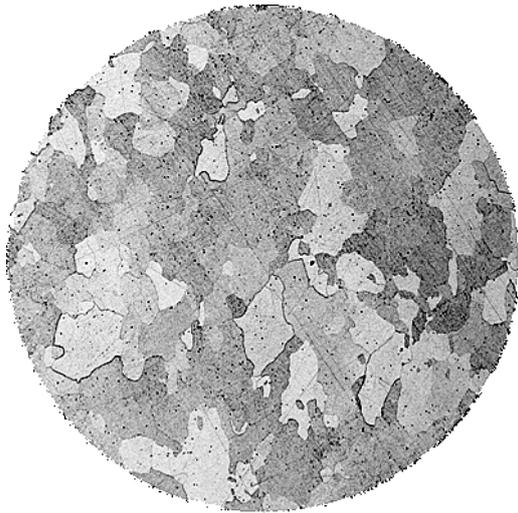
Рисунок 4.3.22 – Изменение магнитных свойств железа с температурой [12]

4.3.3 Исследование микроструктуры железа (0,008 % C) после закалки от 1050 °С и отпуска 160 – 240 °С

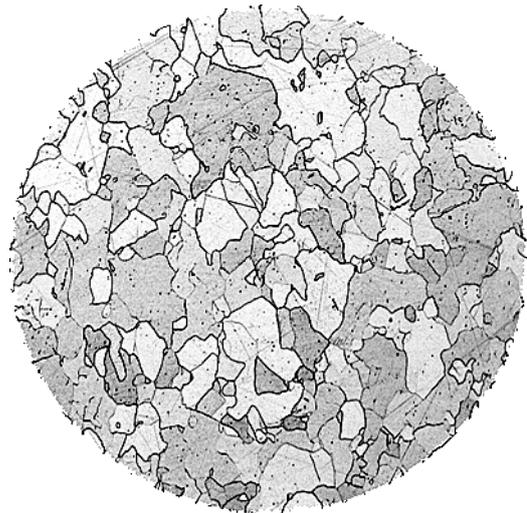
Термическая обработка образцов железа (закалка от 1050 °С в воду и отпуск с выдержкой 1 час в интервале 160 – 240 °С (через каждые 20 °С)) проводилась в соляных ваннах «Обуховского завода».

После травления образцов железа (0,008 % C) проводилось исследование микроструктуры на оптическом микроскопе «Leika» (травление проводилось в 4 % HNO₃ в спирте, время выдержки для всех образцов 20 сек).

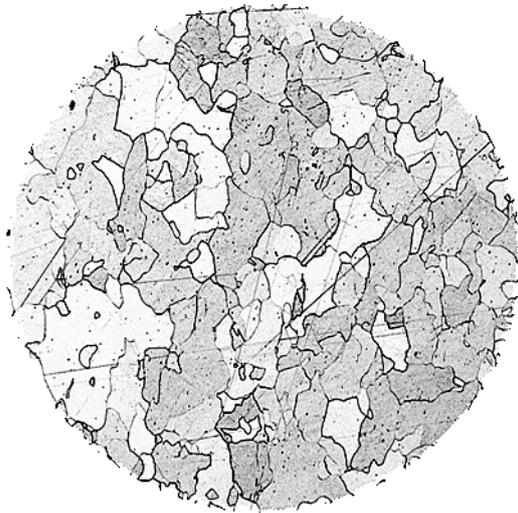
Микроструктура железа (0,008 % C) представлена на рисунках 4.3.23 – 4.3.26.



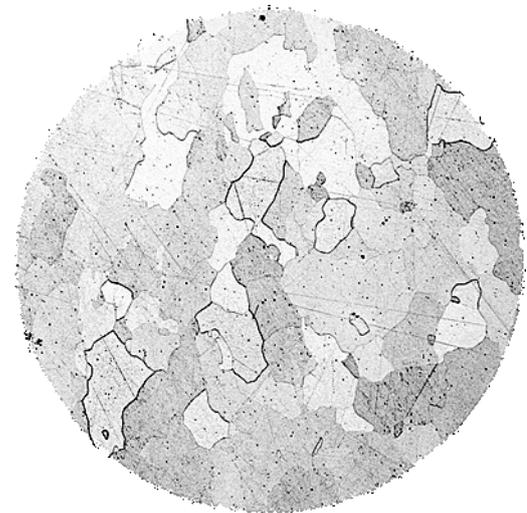
Отпуск 160 °С



Отпуск 200 °С

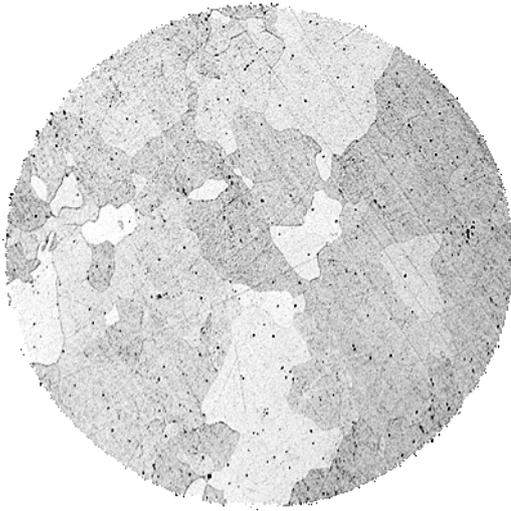


Отпуск 180 °С

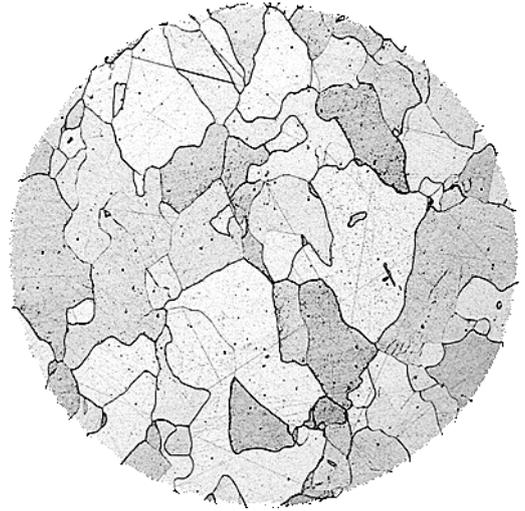


Отпуск 220 °С

Рисунок 4.3.23 – Микроструктура чистого железа (0,008 %С) после закалки от 1050 °С (вода) и отпуска (1 ч) при 160 – 220 °С, х50



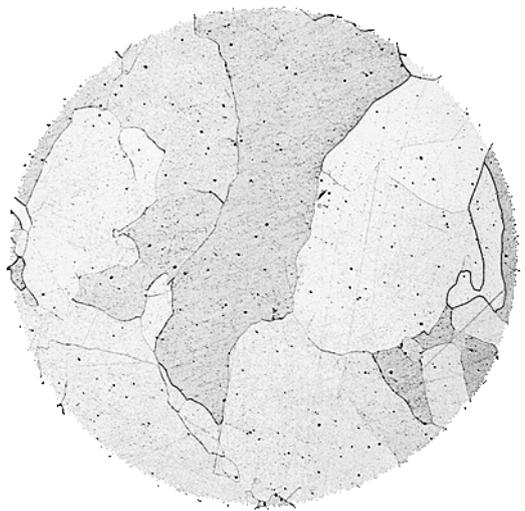
Отпуск 160 °С



Отпуск 200 °С

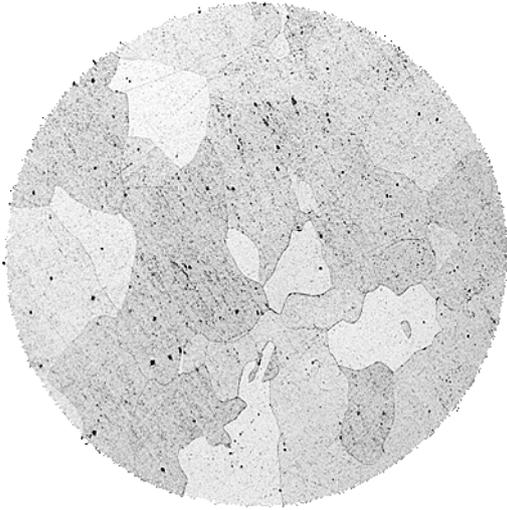


Отпуск 180 °С

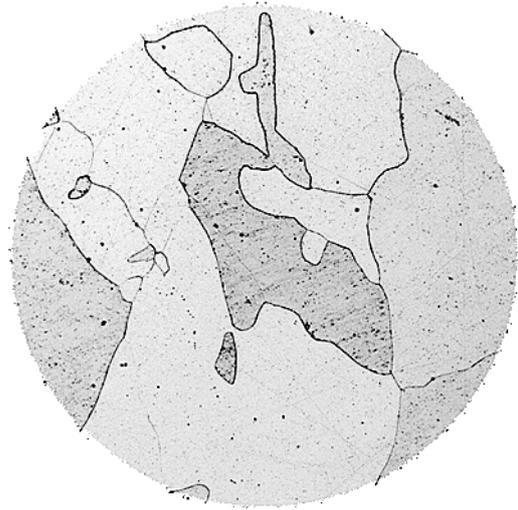


Отпуск 220 °С

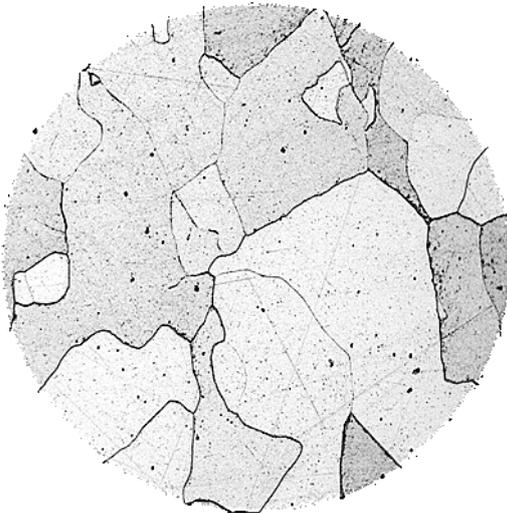
Рисунок 4.3.24 – Микроструктура чистого железа (0,008 %С) после закалки от 1050 °С (вода) и отпуска (1 ч) при 160 – 220 °С, х100



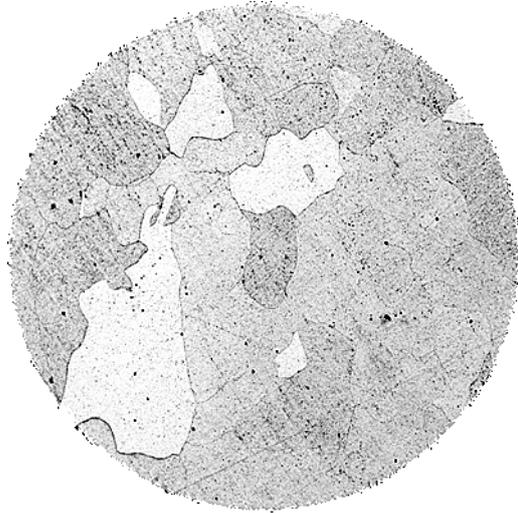
Отпуск 160 °С



Отпуск 200 °С

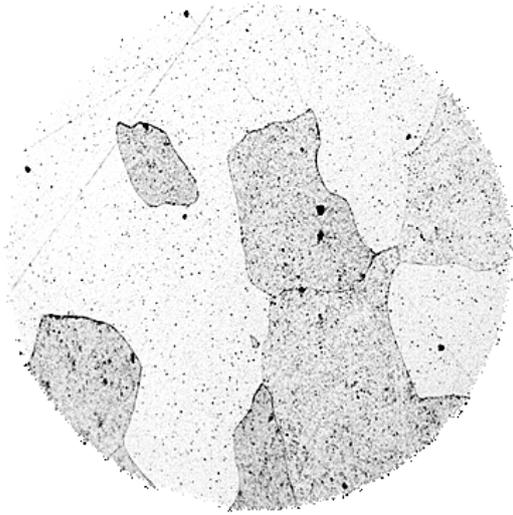


Отпуск 180 °С

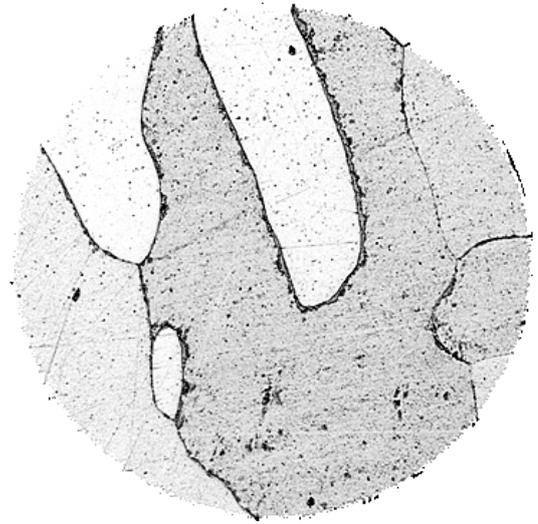


Отпуск 220 °С

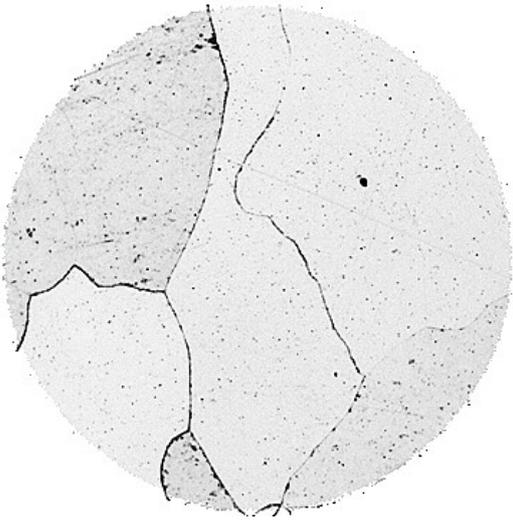
Рисунок 4.3.25 – Микроструктура чистого железа (0,008 %С) после закалки от 1050 °С (вода) и отпуска (1 ч) при 160 – 220 °С, х200



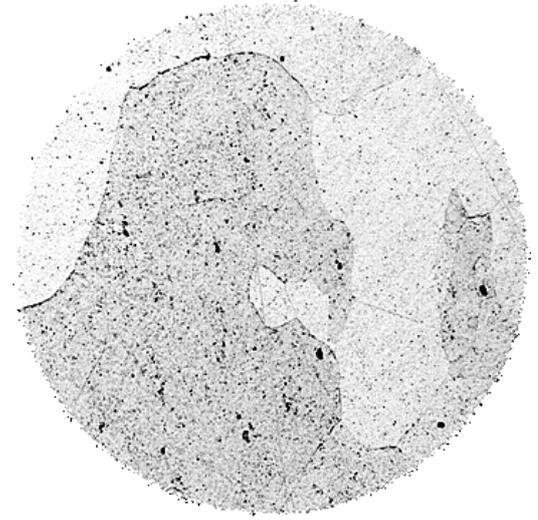
Отпуск 160 °С



Отпуск 200 °С



Отпуск 180 °С



Отпуск 220 °С

Рисунок 4.3.26 – Микроструктура чистого железа (0,008 %С) после закалки от 1050 °С (вода) и отпуска (1 ч) при 160 – 240 °С, х500

Из рисунков 4.3.23 – 4.3.26 видно, что в интервале температур 180 – 200 °С резко усиливается травимость границ зерен по сравнению с травимостью границ при 160 °С и 220 °С (границы зерен практически не видны).

Повышенную травимость границ зерен Л.М. Утевский [119] объясняет «как относительным обогащением, так и относительным обеднением приграничных зон какими-то элементами». Полагаем, что усиленная травимость границ зерен, наблюдаемая после отпуска при ~ 200 °С, может быть следствием формирования карбидной фазы по границам зерен, что свидетельствует о повышении диффузионной подвижности атомов при температуре ~ 200 °С.

Такое ускорение диффузии возможно в тех случаях, когда имеет место превращение, например, вблизи точки Кюри.

4.4 Выводы по главе 4

1. На основании шести признаков ПНП-эффекта, теплового эффекта, магнитного эффекта, изменения растворимости водорода и углерода и аномалий на температурных зависимостях физико-механических свойств, а также собственных экспериментальных данных, обосновано превращение в железе при ~ 650 °С. Признание структурных превращений в этих условиях позволяет объяснить экстремальные свойства продуктов изотермического превращения аустенита, ступенчатой закалки, отпуска мартенсита, аномально высокую диффузию, появление стимула к рекристаллизации аустенита, природу субкритической отпускной хрупкости и др.

2. На основании аномалий на температурных зависимостях физико-механических свойств, включая теплоемкость и магнитную проницаемость, статическую и динамическую хрупкость, изменения растворимости водорода и углерода и др., а также собственных экспериментальных данных, обоснованы признаки превращений в железе при ~ 450 °С. Это позволяет объяснить экстремальные значения свойств продуктов изотермического превращения аустенита, продуктов отпуска мартенсита после наклепа, исчезновение карбида

железа, природу повышенной растворимости (травимости) продуктов отпуска стали и др.

3. На основании теплового эффекта, изменения коэрцитивной силы, ударной вязкости, модуля сдвига, окисляемости, теплоемкости, диффузии, числа Лоренца и других аномалий свойств и собственных экспериментальных данных обоснованы признаки превращений в железе при ~ 200 °С, позволяющие объяснить причину снижения намагниченности перлита, сорбита и мартенсита, максимумов ударной вязкости и твердости железа, исчезновение площадки текучести на кривой растяжения наклепанной стали после старения.

4. На основании полученных экспериментальных данных разработаны режимы термической обработки штамповой стали 5Х2СМФ (а.с. № 1671726) и конструкционной стали 36Х2Н2МФА, позволяющие повысить эксплуатационные свойства сталей благодаря предвыделением карбидной фазы.

5. С учетом полученных в работе экспериментальных данных по зависимостям физико-механических свойств железа, конструкционных и инструментальных сталей от температуры нагрева созданы и защищены 3 патентами базы данных для ЭВМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой разработаны теоретические положения, позволяющие установить взаимосвязь физико-механических и технологических свойств основных промышленных сплавов (стали, латуни, силумина, бронзы, магналия и др.) с диаграммами их состояний на основании впервые разработанного критерия K_{Δ} . Такой подход является единым для разных групп сплавов, что дает возможность прогнозирования заданного комплекса свойств на основе анализа существующих диаграмм состояния. Дано объяснение особенностей изменений физико-механических свойств железа и сталей в подкритическом интервале температур, что позволяет объяснить природу этих изменений, а также разработать режимы термической обработки используемых в машиностроении конструкционных и инструментальных сталей.

Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы и рекомендации:

1. Разработана система оценки, позволяющая связать не характерные особенности изменения свойств промышленных сплавов с диаграммами состояния на основании разработанного в данной работе критерия – качественного изменения (протяженности по температуре) интервала кристаллизации (перекристаллизации) (K_{Δ}), а также с различием в структурной наследственности (генеалогии) атомов компонентов, составляющих двойную систему.

2. На основании разработанной системы установлена связь особенностей изменения свойств феррито-цементитной смеси, твердых растворов (мартенсита, аустенита) и расплава со структурной наследственностью атомов железа при $\sim 0,1$, $\sim 0,5$ % С и (или) с качественными изменениями (протяженности по температуре) интервала кристаллизации (перекристаллизации) (K_{Δ}) – в точках H ($\sim 0,1$ % С), J ($\sim 0,2$ % С), B ($\sim 0,5$ % С), S ($\sim 0,8$ % С) диаграммы

Fe – C. Это позволяет дать объяснение особенностей изменения свойств по виду диаграммы.

3. На основании разработанной системы установлена связь особенностей изменения свойств силуминов со структурной наследственностью атомов компонентов при ~ 2 , ~ 12 % Si и (или) K_{Δ} при ~ 2 , ~ 4 , ~ 8 , ~ 12 и ~ 85 % Si, из чего следует, что K_{Δ} лучше (универсальнее) детектирует аномалии свойств.

4. Установлена связь с K_{Δ} : силумина, литого в землю или кокиль, или деформированного на 86 % с ~ 12 % Si, модифицированного с ~ 14 % Si; однофазной латуни с ~ 32 % Zn; равновесной с ~ 8 % Sn и неравновесной с ~ 13 % Sn двухфазных бронз; двухфазного магналия с ~ 10 % Mg; двухфазных сплавов Cu + 40 % Mn, Mg + ~ 8 % Al; однофазной бронзы с ~ 3 % Si; неизменности и скачкообразного изменения линейной усадки литых сплавов; экстремумов жидкотекучести; особенностей изменения свойств сплавов с компонентом-полупроводником; особенностей стеклообразования (аморфизации) сплавов.

5. Связь диаграмм состояния с особенностями изменения свойств на основе фундаментального признака – качественного изменения интервала кристаллизации (перекристаллизации) K_{Δ} подтверждена более чем на пятидесяти промышленно используемых сплавах: Fe – Cr, Fe – Si, Fe – Al, Fe – Ti, Fe – Mo, W – C, Ti – C, Ta – C, Al – Zr, Pt – Ag, Cd – Zn, Cu – Mn, In – Bi, Cu – Zn, Cu – Sn, Al – Cu, Cd – Tl, Au – Mn, Au – Sb, Fe – Zn, Y – Ti, Bi – Pb, Al – Zn, Nb – Mo, Nb – V, Cr – Mo, Cu – Si, Mg – Al, Pb – Sb, Sn – Al, Cd – Pb, Sn – Zn, Sn – Cd, Sn – Bi, Sn – Pb, P – As, Zn – Ge, Ti – Ge, Ge – S, GeSe – Se, S – Se, SiO₂ – Na₂O, Sb – Te, Ge – Si, Ge – Tl, InAs – GaP, PbSe – GeTe, GaSb – GaAs, HgTe – CdTe, GaSe – GaS, InSb – AlSb, ZnTe – HgTe.

6. На основании установленных в диссертационном исследовании закономерностях связи изменений физико-механических и технологических свойств сплавов с качественными изменениями интервалов кристаллизации (перекристаллизации) (K_{Δ}) предлагается внести уточнения в закон Курнакова, который в нашей интерпретации звучит следующим образом: *аддитивное (линейное) изменение свойств сплавов-смесей ограничено точками на оси абсцисс,*

включая эвтектические и перитектические точки, где имеет место качественное изменение интервалов кристаллизации (перекристаллизации) (K_{Δ}). Это позволит дать объяснение многочисленным аномалиям физико-механических и технологических свойств промышленно используемых сплавов.

7. Обоснованы признаки превращения в железе при ~ 650 °С по особенностям изменения свойств при данной температуре, что позволяет объяснить: экстремальные свойства продуктов изотермического превращения аустенита, ступенчатой закалки, отпуска мартенсита, аномально высокую диффузию, появление стимула к рекристаллизации аустенита, природу субкритической отпускной хрупкости и др.

8. Обоснованы признаки превращения в железе и сталях при ~ 450 °С по особенностям изменения физико-механических свойств. Признание признаков превращения при данной температуре позволяет объяснить: экстремальные значения свойств продуктов изотермического превращения аустенита, продуктов отпуска мартенсита после наклепа, исчезновение карбида железа, природу повышенной растворимости (травимости) продуктов отпуска стали и др.

9. Обоснованы признаки превращения в железе при ~ 200 °С по особенностям изменения физико-механических свойств в железе и сталях. Признание признаков превращения при данной температуре позволяет объяснить: причину снижения намагниченности перлита, сорбита и мартенсита, максимумов ударной вязкости и твердости железа, исчезновение площадки текучести на кривой растяжения наклепанной стали после старения и др.

10. На основании полученных экспериментальных данных разработаны режимы термической обработки штамповой стали 5Х2СМФ и конструкционной стали 36Х2Н2МФА, позволяющие повысить эксплуатационные свойства сталей.

11. С учетом полученных в работе экспериментальных данных созданы базы данных по зависимостям физико-механических свойств железа, конструкционных и инструментальных сталей от температуры нагрева (получены 3 свидетельства о государственной регистрации баз данных).

12. Перспективы разработки данной тематики включают исследования оценки взаимосвязи особенностей изменения (аномалий) свойств широкого спектра материалов, применяемых в машиностроении, на основании установленного критерия (K_{Δ}). Созданные по результатам диссертационного исследования базы данных для ЭВМ по зависимостям физико-механических свойств железа разной степени чистоты, промышленно используемых конструкционных и инструментальных сталей от температуры нагрева в широком диапазоне температур (20 – 900 °С) будут востребованы при проведении исследований в области металловедения и термической обработки металлов и сплавов. Установленные закономерности взаимосвязи физико-механических и технологических свойств сталей и сплавов с диаграммами состояний будут рекомендованы в качестве учебных пособий студентам бакалавриата направления 22.03.01, магистратуры направления 22.04.01 и аспирантам технических специальностей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрикосов, Н.Х. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе: Справочник. – М.: Наука. – 1975. – 220 с.
2. Абрикосов, Н.Х. Сплавы редких и тугоплавких металлов с особыми физическими свойствами: Сборник статей АН СССР, Науч. совет по физ.-хим. основам металлург. процессов, Ин-т металлургии им. А.А. Байкова; отв. ред. Н. Х. Абрикосов. – М.: Наука. – 1979. – 291 с.
3. Арсентьев, П.П. Металлические расплавы и их свойства. – М.: Металлургия. – 1976. – 376 с.
4. Артемьева А.С. Аномалии физико-механических свойств железа и сталей при температуре 650 град. С. – СПб: Горный университет. – 2018. – 68 с.
5. Бабич, В.К. Деформационное упрочнение стали. – М.: Металлургия. – 1972. – 320 с.
6. Бабошин, А.А. Влияние отжига, при разных условиях нагрева и охлаждения, на структуру доэвтектоидных сталей // ЖРМО. – 1915. – Ч. 1.(6). – С. 691 – 707.
7. Баум, Б.А. Жидкая сталь. - М.: Металлургия. – 1984. – 208 с.
8. Белл, Дж. Ф. Экспериментальные основы механики деформируемых твердых тел. – М.: Наука. – 1984. – Ч.1. – 600 с.
9. Белоус, М.В. Превращение при отпуске стали. – М.: Металлургия. – 1973. – 323 с.
10. Беснар, С. Новые физические, механические и химические свойства железа, очищенного зонной плавкой. В сб. Физические и химические свойства металлов высокой чистоты. – 1964. – С. 140 – 182.
11. Богачев, И.Н Отпуск закаленной стали. – М.: Машгиз. – 1950. – 120 с.
12. Бозорт, Р. Ферромагнетизм. – М.: Изд. иностр. лит-ры. – 1956. – 784 с.
13. Борг, З. Дж. Диффузия в магнитных материалах. – М.: Металлургия. – 1969. – С. 234 – 243.
14. Бочвар, А.А. О зависимости механических свойств сплавов от их состава и строения // Изв. АН СССР ОТН. – 1946. – С. 743 – 752.

15. Бочвар, А.А. *Металловедение*. 5-ое издание. – М.: *Металлургиздат*. – 1956. – 496 с.
16. Васильева, А.Г. Аномалия прочности и пластичности в межкритическом интервале // *Металловедение и обработка металлов*. – 1957. – №1. – С. 23 – 29.
17. Вере, Ж. Влияние растворенных легирующих элементов на предел текучести α -железа // *Сб. *Металловедение*. Материалы симпозиума, посвященного 100-летию открытия Д.К.Черновым полиморфизма железа*. – М.: *Наука*. – 1971 – С. 114 – 118.
18. Вертман, А.А. Заэвтектическая часть диаграммы железо – углерод / *Литейное производство*. – 1965. – № 2. – С. 27 – 33.
19. Вертман, А.А. *Структура расплавов железа*. – М.: *Наука*. – 1969. – 280 с.
20. Виноградова, Г.З. *Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах*. – М.: *Наука*. – 1984. – 176 с.
21. Вол, А.Я. *Строение и свойства двойных металлических систем*. В 4-х т. Т.1. – М.: *Гос. изд. физ-мат. лит-ры*. – 1959. – 756 с.
22. Вол, А.Я. *Строение и свойства двойных металлических систем*. В 4-х т. Т.2. – М.: *Гос. изд. физ-мат. лит-ры*. – 1962. – 984 с.
23. Вол, А.Я., Каган, И.К. *Строение и свойства двойных металлических систем*. В 4-х т. Т.3. – М.: *Гос. изд. физ-мат. лит-ры*. – 1959. – 816 с.
24. Гаврилюк, В.Г. *Распределение углерода в стали*. – Киев. *Наукова думка*. – 1987. – 208 с.
25. Гаев, И.С. *Полиморфизм и его влияние на свойства железа* // *Сб. *Металловедение*. Материалы симпозиума, посвященного 100-летию открытия Д.К.Черновым полиморфизма железа*. – М.: *Наука*. – 1971. – С. 26 – 35.
26. Ганеман, Г. *Закалка и отпуск гипозвектоидных сталей* // *ЖРМО*. – 1913. – Ч. 2(5). – С. 565 – 567.
27. Гиршович, Н.Г. *Кристаллизация и свойства чугуна*. – М.Л.: *Машиностроение*. – 1966. – 562 с.
28. Глущенко, В.Г. *О природе хладноломкости переходных металлов* // *МиТОМ*. – 1982. – №4. – С. 2 – 4.

29. Григорович, В.К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. – М.: Наука. – 1970. – 292 с.
30. Гриднев, В.Н. Вопросы физики металлов и металловедения. – Киев. Изд-во АН УССР. – 1960. – №10.
31. Грузин, П.Л. О природе третьего превращения при отпуске закаленной стали // *Металлург.* – 1940. – №8. – С. 15 – 23.
32. Гудремон, Э. Специальные стали. В 2-х т. Т.1. – М.: Metallurgizdat. – 1959. – 952 с.
33. Гудцов, Н.Т. Сталь, ее природа и свойства. – Л.: Кубуч. – 1927. – 68 с.
34. Гудцов, Н.Т. Металловедение и термическая обработка стали и чугуна: Справочник под ред. Н.Т. Гудцова, М.Л. Бернштейна, А.Г. Рахштадта. – М.: Metallurgizdat. – 1957. – 1204 с.
35. Гуляев, А.П. Металловедение. 5-ое издание. - М.: Metallurgiya. – 1986. – 544 с.
36. Дембовский, С.А. Стеклообразование. – М.: Наука. – 1990. – 279 с.
37. Домозау, В. Влияние термической обработки на линейную деформацию стали // *ЖРМО.* – 1910. - Ч. 2. (2). – С. 365 – 367.
38. Еланский, Г.Н. Строение и свойства жидкого металла – технология – качество. - М.: Metallurgiya. – 1984. – 238 с.
39. Еланский, Г.Н. Строение и свойства металлических расплавов. – М.: Metallurgiya, 1991. – 160 с.
40. Ершов, Г.С. Микронеоднородность металлов и сплавов. – М.: Metallurgiya. – 1985. – 214 с.
41. Захаров, А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. – М.: Metallurgiya. – 1990. – 164 с.
42. Иванова, В.С. Физическая природа и закономерности разрушения металлов // Сб. Металловедение. Материалы симпозиума, посвященного 100-летию открытия Д.К.Черновым полиморфизма железа. – М.: Наука. – 1971 – С. 100 – 107.

43. Изотов, В.И. Выделение дисперсных карбидов ванадия на межфазной границе при перлитном превращении стали // ФММ. – 2011. – Т. 111(6). – С. 619 – 625.
44. Кайбышев, О.А. Пластичность и сверхпластичность металлов. – М.: Металлургия. – 1957. – 280 с.
45. Каменецкая, Д.С. Железо высокой степени чистоты. – М.: Металлургия. – 1978. – 248 с.
46. Каменецкая, Д.С. Структура особо чистого железа при больших скоростях охлаждения // МиТОМ. – 1990. – №7. – С. 8 – 13.
47. Кащенко, Г.А. Основы металловедения. – Л.М.: Metallurgizdat. – 1949. – 639 с.
48. Кекуа, М.Г. Твердые растворы в полупроводниковых системах: Справочник. – М.: Наука. – 1978. – 198 с.
49. Кимстач, Г.М. Об особенностях структурообразования в расплаве синтетического чугуна // Металлургия машиностроения. – 2005. – №3. – С. 18 – 23.
50. Кимстач, Г.М. Об особенностях формирования микроструктуры синтетического чугуна // Металлургия машиностроения. – 2006. – № 3. – С. 20 – 23.
51. Корнилов, И.И. Физико-химические основы жаропрочности сплавов. – М.: Изд. АН СССР. – 1961. – 516 с.
52. Корольков, А.М. Литейные свойства металлов и сплавов. – М.: Наука. – 1967. – 200 с.
53. Крамаров, М.А. Сопротивление распространению трещины стали 40Х в зависимости от температуры отпуска // МиТОМ. – 1971. – №7. – С. 76 – 77.
54. Крушенко, Г.Г. О некоторых особенностях структурно-чувствительных характеристик сплавов Al – Si // Изв. АН СССР. – Металлы. – 1977. – №4. – С. 204 – 207.
55. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов. – М.: Металлургия. – 1965. – 428 с.

56. Курдюмов, Г.В. Структура отпущенного мартенсита и процессы отпуска закаленной стали // ЖТФ . – 1939. – Т.9. – №21. – С. 34 – 43.
57. Курдюмов, Г.В. Превращения в железе и стали. – М.: Наука. – 1977. – 236 с.
58. Курнаков, Н.С. Избранные труды. В 3-х т. Т.2. – М.: Изд. АН СССР. – 1961. – 612 с.
59. Кутяйкин, В.Г. Влияние деформации и термической обработки при металлургическом переделе на искажения кристаллической решетки и механических свойств сталей // МиТОМ. – 2002. – №8. – С. 13 – 17.
60. Лившиц, Б.Г. Физические свойства сплавов. – М.: Металлургиздат. – 1946. – 320 с.
61. Лившиц, Б.Г. Физические свойства металлов и сплавов. – М.: Машгиз. – 1959. – 366 с.
62. Лившиц, Б.Г. Физические свойства металлов и сплавов. – М.: Металлургия. – 1980. – 320 с.
63. Лившиц Б.Г. Металлография. – М.: Металлургия. – 1990. – 236 с.
64. Лозинский, М.Г. Высокотемпературная металлография. – М.: Машгиз. – 1956. – 312 с.
65. Макаров, А.В. Износостойкость заэвтектоидных углеродистых сталей со структурой изотермического распада аустенита / В.М. Счастливец, Т.И. Табатчикова, И.Л. Яковлева, Ю.В. Хлебникова, Л.Ю. Егорова // ФММ. – 2004. – Т. 97(5). – С. 94 – 105.
66. Мальцев, М.В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов. – М.: Металлургия. – 1970. – 368 с.
67. Малышев, К.А. Фазовый наклеп аустенитных сплавов на железоникелевой основе. – М.: Наука. – 1982. – 260 с.
68. Меськин, В.С. Ферромагнитные сплавы. – Л., М.: ОНТИ НКТП. – 1937. – 791 с.
69. Меськин, В.С. Основы легирования стали. – М.: Металлургиздат. – 1959. – 688 с.

70. Минкевич, Н.А. Методы определения твердости металлов // ЖРМО. – 1911. – Ч. 1(6). – С. 731 – 768.
71. Минкевич, Н.А. Свойства, тепловая обработка и назначение стали и чугуна. – М.Л.: ГОСНТИ. – 1932. – 684 с.
72. Могутнов, Б.М. Термодинамика железоуглеродистых сплавов. – М.: Металлургия. – 1972. – 328 с.
73. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия. – 1979. – 640 с.
74. Мороз, Л.С. Тонкая структура и прочность стали. – М.: Металлургиздат. – 1957. – 160 с.
75. Мороз, Л.С. Водородная хрупкость металлов. – М.: Металлургия. – 1967. – 256 с.
76. Морозов, О.П. О некоторых закономерностях превращения в железе при охлаждении с высокими скоростями // ФММ. – 1971. – Т. 32(6). – С. 1290 – 1296.
77. Мурашов, В.В. О природе хрупкости сталей после отпуска при субкритических температурах ($> \sim 650$ °C) / В. В. Мурашов, К. Ю. Шахназаров // Мат. XI Всеросс. конф. «Фундаментальные исследования и инновации в технических университетах». – СПб.: СПбГПУ. – 2007. – С. 302–303.
78. Никитин, В.И. Наследственность в литых сплавах. – М.: Машиностроение. – 2005. – 475 с. – 760 с.
79. Новиков, И.И. Теория термической обработки металлов. 3-е издание. М.: – Металлургия. – 1978. – 392 с.
80. Новикова, О.А. Исследование системы серебро – платина // Журнал неорганической химии. – 1957. – Т. 11(8). – С. 1840 – 1847.
81. Новикова, С.И. Тепловое расширение твердых тел. – М.: Наука. – 1974. – 292 с.
82. Обергоффер, П. Техническое железо. – Л.М.: Металлургиздат. – 1940. – 535 с.

83. Оленин М. И., Горынин В. И. Пути повышения хладостойкости сталей и сварных соединений: монография – СПб.: ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», 2017. – 341 с. 23
84. Ормонт, Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. – М.: Высшая школа. – 1978. – 528 с.
85. Осипов, К.А. Твердость γ -твердого раствора системы железо – углерод при высоких температурах // ДАН СССР. – 1954. – Т. 94 (6). – С. 1065 – 1067.
86. Павлов, В.А. Влияние закалочных трещин на механические свойства стали при кручении // ЖТФ. – 1949. – Т. 19(4). – С. 471 – 480.
87. Пакстон, Х.В. Реакции выделения в железе и низколегированных сталях. Сб. Старение сплавов. – М.: Металлургиздат. – 1962. – С. 202 – 235.
88. Перкас, М.Д. Структура и свойства мартенситностареющих сталей. – М.: Машиностроение. – 1974. – 32 с.
89. Петров, Д.А. Вопросы теории сплавов алюминия. – М.: Металлургиздат. – 1951. – 256 с.
90. Пикеринг, Ф.Б. Физическое металловедение и разработка сталей. – М.: Металлургия. – 1982. – 184 с.
91. Потак, Я.М. Высокопрочные стали. – М.: Металлургия. – 1972. – 208 с.
92. Рахштадт, А.Г. Пружинные стали и сплавы. – М.: Металлургия. – 1982. – 400 с.
93. Рахштадт, А.Г. О структурных превращениях в переохлажденном аустените ванадиевых сталей // Изв. АН СССР. – 1984. – №2. – С. 102 – 106.
94. Робин, Ф. Изнашиваемость стали и сопротивление ее раздавливанию // ЖРМО. – 1911. – Ч. 1(1). – С. 122 – 129.
95. Рудницкий, Н.П. Статические механические свойства стали АК29 в диапазоне температур 290 – 1500 К // Металлы. – 2003. – №1. – С. 57 – 62.
96. Савицкий, Е.М. Влияние температуры на механические свойства металлов и сплавов. – М.: Изд. АН СССР. – 1957. – 295 с.
97. Садовский, В.Д. Итоги дискуссии по отпускной хрупкости // МиТОМ. – 1957. – №6. – С. 24 – 42.

98. Садовский, В.Д. Остаточный аустенит в закаленной стали. – М.: Наука. – 1986. – 113 с.
99. Салдау, П. Определение при помощи методов закалки и твердости линии превращения γ -железа в β и α -железо и линии насыщения γ -железа цементитом (Fe_3C) // ЖРМО. – 1914. – Ч. 1(6). – С. 789 – 824.
100. Салдау, П.Я. Особые свойства эвтектоидной стали // ЖРМО. – 1916. – Ч. 1. (3). – С. 112 – 148.
101. Самарин, А.М. Структура и свойства сплавов железа с углеродом // Сб. Metallovedenie. Материалы симпозиума, посвященного 100-летию открытия Д.К. Черновым полиморфизма железа. – М.: Наука. – С. 231 – 235.
102. Сергеев, Ю.Г. Экстремальные значения твердости и микротвердости фаз после изотермического превращения аустенита при 630–650 °С сталей 45 и У8 / Ю.Г. Сергеев, О.В. Курочкина, К.Ю. Шахназаров, Ю.В. Шахназаров // Сб. тр. XIV межд. н.-т. конф. «Проблемы ресурса и безопасной эксплуатации материалов». – СПб.: СПбГУНиПТ. – 2008. – С. 105–107.
103. Соколов, Л.Д. Сопротивление металлов пластической деформации. – М.: ЦНИИЧМ. – 1963. – 80 с.
104. Солнцев, Ю.П. Хладостойкие износостойкие литейные стали. – СПб.: Химиздат. – 2007. – 335 с.
105. Стародубов, К.Ф. Упрочнение закаленной углеродистой стали при высоком отпуске // ДАН СССР. – 1946. – Т. 53(8). – С. 217 – 219.
106. Стародубов, К.Ф. Изменение пластических свойств стали при отпуске. – Днепропетровск: Укр. НТО ЧерМет. – 1957. – 22 с.
107. Стародубов, К.Ф. О природе процессов, протекающих при отпуске закаленной стали в интервале температур 350 – 550 °С // Научн. докл. высш. школы. Metallurgiya. – 1958. – Т.31. – С. 266 – 268.
108. Строганов, Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием. – М.: Metallurgiya. – 1977. – 271 с.
109. Счастливец, В.М. Перлит в углеродистых сталях. – УРО РАН. – 2006. – 311 с.

110. Счастливец, В.М. Влияние структуры и неметаллических включений на интеркристаллитную хрупкость литой стали / В.М. Счастливец, Т.И. Табатчикова, И.Л. Яковлева, С. Ю. Ключева // ФММ. – 2013. – Т. 114(2). – С. 199 – 208.

111. Тавадзе, Ф.Н. Влияние термической обработки на коррозионную стойкость чугуна // Труды Грузинск. Политехн. ин-та. – 1957. – №3 (51). – С. 120 – 126.

112. Талуц, С.Г. Теплофизические свойства сплавов на основе металлов подгруппы железа при высоких температурах: научная монография / С. Г. Талуц, А. Л. Смирнов, Ю. В. Глаголева, И. Г. Коршунов, В. И. Горбатов, В. Ф. Полев, А. Д. Ивлиев; под ред. С. Г. Талуца; Урал. гос. горный ун-т. Екатеринбург: Изд-во УГГУ. – 2013. – 108 с.

113. Титов, Г.Н. Явление тепловой хрупкости у ВИТ-железа // Metallurg. – 1937. – №8. – С. 15 – 25

114. Тодоров, Р.П. О видманштеттовых структурах углеродистых сталей // МиТОМ. – 2004. – №2. – С. 3 – 7.

115. Тыркель, Е. История развития диаграммы железо – углерод. – М.: Машиностроение. – 1968. – 280 с.

116. Уманский, Я.С. Физическое металловедение. – М.: Metallurgizdat. – 1955. – 724 с.

117. Устиновщиков, Ю.И. Вторичное твердение конструкционных легированных сталей. – М.: Metallurgiya. – 1982. – 128 с.

118. Устиновщиков, Ю.И. Природа отпускной хрупкости сталей. – М.: Наука. – 1984. – 240 с.

119. Утевский, Л.М. Отпускная хрупкость стали. – М.: Metallurgizdat. – 1961. – 192 с.

120. Хансен, М. Структура бинарных сплавов. – М.Л.: Metallurgizdat. – 1941. – В 2-х т. – Т1. – 640 с.

121. Хансен, М. Структура бинарных сплавов. – М., Л.: Metallurgizdat. – 1941. – В 2-х т. – Т2. – 1050 с.

122. Хансен, М., Андерко, К. Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургиздат. – 1962. – В 2-х т. – Т.1 – 608 с.
123. Хансен, М., Андерко, К. Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургиздат. – 1962. – В 2-х т. – Т.2 – 1488 с.
124. Хоман, К. Дж. Диффузия углерода в железе. В сб. Диффузия в металлах с объемноцентрированной решеткой. – М.: Металлургия. – 1969. – С. 83 – 92.
125. Шанк, Ф.А. Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургия. – 1973. – 759 с.
126. Шаповалов, В.И. Влияние водорода на структуру и свойства железоуглеродистых сплавов. – М.: Металлургия. – 1982. – 230 с.
127. Шапошников, Н.А. Основы механических испытаний металлов. – Л.М.: Главная редакция литературы по машиностроению и металлообработке. – 1936. – 323 с.
128. А.С. № 1671726 «Штамповая сталь». Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений СССР. 22.04.1991 / **К.Ю. Шахназаров** и другие, указанные в описании. – 1с.
129. Шахназаров, К.Ю. Кандидатская диссертация «Выбор режима термообработки среднелегированных сталей по трещиностойкости после отпуска различной продолжительности и замедленного охлаждения при закалке». – 1993. – 174 с.
130. Шахназаров, К.Ю. Об известных и новой критических точках / К.Ю. Шахназаров, А.Ю. Шахназаров // Мир металла. – 2001. – № 2. – С. 8 – 9.
131. **Шахназаров, К.Ю.** 430 ± 30 °С – узловая (критическая) температура железа и углеродистой стали / **К.Ю. Шахназаров, А.Ю. Шахназаров** // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2001. – № 11. – С. 24 – 25.
132. Шахназаров, К.Ю. Три подмодификации железа и углеродистой стали ниже A_1 / К.Ю. Шахназаров, А.Ю. Шахназаров // Сб. тр. IX н.-т. конф. «Проблемы ресурса и безопасности эксплуатации материалов». – СПб.: СПбГУНиПТ. – 2003. – С. 26 – 27.
133. Шахназаров, К. Ю. Абсолютный максимум твердости отпущенного мартенсита как следствие фазового превращения железа и углеродистой стали

при 110 ± 20 °С / К. Ю. Шахназаров, А. Ю. Шахназаров // VI межд. симп. «Современные проблемы прочности». – Великий Новгород. – 2003. – С. 14–15.

134. Шахназаров, К.Ю. О приписываемых отпускаемому мартенситу изменениям свойств при первом, безымянном, втором и третьем превращениях / К.Ю. Шахназаров, А.Ю. Шахназаров // Сб. тр. IX н.-т. конф. «Проблемы ресурса и безопасности эксплуатации материалов». – СПб.: СПбГУНиПТ. – 2003. – С. 27 – 27.

135. Шахназаров, К. Ю. 170 ± 15 °С – узловая (критическая) температура углеродистой стали / К. Ю. Шахназаров, А. Ю. Шахназаров // Сб. тр. IX н.-т. конф. «Проблемы ресурса и безопасности эксплуатации материалов». – СПб.: СПбГУНиПТ. – 2003. – С. 30 – 31.

136. Шахназаров, К.Ю. Альтернативная версия закона Курнакова о взаимосвязи твердости с диаграммой состояния, основанная на данных Н. С. Курнакова / К. Ю. Шахназаров // XVI межд. конф. «Физика прочности и пластичности материалов». – Самара. – 2006. – С. 183.

137. Шахназаров, К.Ю. Эффект «памяти жидкости» — причина аномалий свойств, силуминов и латуней / К. Ю. Шахназаров, А. Ю. Шахназаров // Мат. X Всероссийск. конф. по проблемам науки и высшей школы «Фундаментальные исследования и инновации в технических университетах». – СПб.: СПбГПУ. – 2006. – С. 366.

138. Шахназаров, К.Ю. Разупрочнение сплавов-смесей при увеличении доли второй более твердой фазы / К.Ю. Шахназаров, А.Ю. Шахназаров // Тез. 7-й межд. н.-т. конф. «Современные металлические материалы, технологии и их использование в технике». – СПб: СПбГПУ. – 2006. – С. 205 – 207.

139. Шахназаров, К.Ю. Совместное рентгеноструктурное исследование характеристик тонкой структуры чистого железа и стали 03X11H8M2Ф после нагрева при $350 - 800$ °С / К.Ю. Шахназаров, С.А. Пескишев, А.А. Меркулов, В.Д. Андреева, Ю.В. Шахназаров // Тез. 7-й межд. н.-т. конф. «Современные металлические материалы, технологии и их использование в технике». – СПб: СПбГПУ. – 2006. – С. 250 – 253.

140. **Шахназаров, К.Ю.** Новая версия объяснения аномальных свойств сталей / **К. Ю. Шахназаров** // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2008. – № 1. – С. 134–137.

141. **Шахназаров, К.Ю.** Природа аномалий механических свойств металлических сплавов / **К.Ю. Шахназаров** // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2008. – № 2. – С. 125 – 126.

142. **Шахназаров, К.Ю.** Связь жидкотекучести бинарных сплавов с качественными изменениями протяженности по температуре интервала кристаллизации / **К. Ю. Шахназаров** // **Литейщик России.** – 2008. – № 2. – С. 46.

143. **Шахназаров, К.Ю.** Связь аномального повышения пластичности при росте прочности с качественными изменениями интервала кристаллизации в литых сплавах Cu – Zn, Cu – Sn, Al – Si, Cu – Si, Al – Zn, Zn – Al, Al – Mg, Mg – Al и Fe – C / **К.Ю. Шахназаров, Г.А. Косников** // **Литейщик России.** – 2008. – № 10. – С. 43.

144. **Шахназаров, К.Ю.** Аномалии физических и механических свойств железа как следствие предполагаемого превращения в нем при ~ 650 °С/ **К.Ю. Шахназаров** // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2008. – № 3. – С. 268 – 270.

145. Шахназаров, К.Ю. Связь экстремумов жидкотекучести, неизменности линейной усадки, максимальной пластичности с качественными изменениями интервалов кристаллизации двойных сплавов / К. Ю. Шахназаров, Г. А. Косников // Тр. VII межд. н.-т. симпозиума. – Самара. – 2008. – С. 131–133.

146. **Шахназаров, К.Ю.** Связь скачкообразного роста линейной усадки эвтектических сплавов с качественными изменениями интервала кристаллизации / **К. Ю. Шахназаров** // **Литейщик России.** – 2008. – № 9. – С. 62.

147. **Шахназаров, К.Ю.** Диаграмма железо – углерод Д.К. Чернова, структура и свойства стали / **К.Ю. Шахназаров** // **МиТОМ.** – 2009. – №1. – С. 6 – 9.

148. Шахназаров, К. Ю. Связь интервалов кристаллизации с особенностями свойств двойных сплавов с компонентом-полупроводником / А. И. Демидов, К. Ю. Шахназаров [и др.] // Мат. XIII Всероссийск. конф. по проблемам науки и

высшей школы «Фундаментальные исследования и инновации в технических университетах». – СПб.: СПбГПУ. – 2009. – С. 35.

149. Шахназаров, К.Ю. Максимум твердости при 20 °С продукта превращения β -Fe \rightarrow α -Fe после изотермической выдержки при 660 °С во время охлаждения от 850 °С / К.Ю. Шахназаров, И.Ю. Павлов, [и др.] // Сб. тр. XV межд. н.-т. конф. «Проблемы ресурса и безопасной эксплуатации материалов». – СПб.: СПбГУНиПТ. – 2009. – С. 170 – 172.

150. Шахназаров, К.Ю. Четыре признака ПНП-эффекта и аномалии параметров тонкой структуры железа при ~ 650 °С ликвидуса / К.Ю. Шахназаров // XLI Неделя науки СПбГПУ: матер. н.-практ. конф. Ч. VI. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. – 2012. – С. 100–101.

151. Шахназаров, К. Ю. Диаграмма Fe – C, генеалогия атомов железа, структура и свойства стали / К. Ю. Шахназаров // Сб. трудов IV межд. науч.-практ. конф. «Инновации на транспорте и в машиностроении». Т. III. секция «Технологические процессы в машиностроении» (СПб, 28–29 апреля 2016 г.). – СПб.: НМСУ «Горный». – 2016. – С. 151–152.

152. **Шахназаров, К.Ю.** Хрупкость, тетрагональность, изменение морфологии мартенсита, дестабилизация аустенита углеродом, если его больше $\sim 0,5$ %, как следствие наличия промежуточной фазы $\sim \text{Fe}_{42}\text{C}$ / **К.Ю. Шахназаров** // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. – 2016. – Т. 9(6). – С. 912 – 917.

153. **Шахназаров, К.Ю.** Аномалии структуры и свойств вблизи трех вертикалей на диаграмме железо-углерод Д.К. Чернова / **К.Ю. Шахназаров, Е.И. Пряхин** // Черные металлы. – 2016. – №10. – С. 29 – 33.

154. **Шахназаров, К.Ю.** Признаки промежуточных фаз в системах Al – Si, Fe – C и Al – Cu / **К.Ю. Шахназаров** // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2016. – Т.14(3). – С. 71–77.

155. **Шахназаров, К.Ю.** Аномалии пластичности железа как следствие превращения при $\sim 650^\circ\text{C}$ / **К.Ю. Шахназаров, Е.И. Пряхин** // Записки Горного института. – 2016. – Т. 217. – С. 150 – 155.

156. **Шахназаров, К.Ю.** Площадки на кривых твердости отожженных доэвтекоидных сталей при $\sim 0,5$ % С как следствие наличия промежуточной фазы $\sim \text{Fe}_{42}\text{C}$ / **К.Ю.Шахназаров, Е.И.Пряхин** // Записки Горного института. – 2016. – Т. 221. – С.724–729.

157. Шахназаров, К.Ю. Экстремумы на температурных зависимостях физико-механических свойств железа, как следствие превращения в нем при ~ 200 °С / **К.Ю. Шахназаров** // Профессиональное образование, наука и инновации в XXI веке, Т. 2: сб. трудов X Санкт-Петербургского конгресса (Санкт-Петербург, 21-25 ноября 2016). – СПб: ФГБОУ ВО ПГУПС. – 2016. – С. 355 – 359.

158. Шахназаров, К.Ю. Новая версия закона Курнакова о связи свойств двойных сплавов с диаграммами фазового равновесия. Сб. трудов межд. науч.-техн. конф. «Инновации и перспективы развития горного машиностроения и электромеханики: IPDME-2017». – СПб.: НМСУ «Горный». – 2017. – С. 373 – 374.

159. **Шахназаров, К.Ю.** Аномалии физико-механических свойств железа как следствие превращений при ~ 650 , ~ 450 и ~ 200 °С / **К.Ю. Шахназаров** // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И.Носова. – 2017. – Т.15(1). – С. 70 – 78.

160. **Шахназаров, К.Ю.** О природе осмондита / **К.Ю. Шахназаров, Д.В. Чечурин** // Записки Горного института. – 2017. – Т. 227. – С. 554 – 557. DOI: 10.25515/PMI.2017.5.554.

161. **Шахназаров, К.Ю.** Аномалии пластичности латуни, бронзы, силумина, дуралюмина и отожженной стали как следствие качественного изменения интервала кристаллизации / **К.Ю. Шахназаров** // Металлообработка. – 2017. – №1(97). – С. 40 – 43.

162. **Шахназаров, К.Ю.** Экстремумы на температурных зависимостях физико-механических свойств железа как следствие превращения в нем при ~ 650 °С / **К.Ю. Шахназаров** // Вестник Югорского государственного университета. – 2020. – Т. 16(2). – С. 66 – 70. DOI: 10.17816/byusu2020266-70.

163. Шахназаров, К.Ю. О связи экстремумов жидкотекучести, динамики линейной усадки цветных сплавов с диаграммами фазового равновесия / **К.Ю. Шахназаров** // Литейное производство. – 2020. – №5. – С. 8 – 13.

164. **Шахназаров, К.Ю.** К вопросу об аддитивности физико-механических свойств силуминов и сталей / **К.Ю. Шахназаров** // Ползуновский вестник. – 2020. – №2. – С. 149 – 151.

165. **Шахназаров, К.Ю.** Эффект «памяти жидкости» в стали, чугуна и силумине / **К.Ю. Шахназаров** // Информационно-технологический вестник. – 2020. – №2 (24). – С. 179 – 185.

166. **Шахназаров, К.Ю.** Закономерности связи аномалий физико-механических свойств цветных сплавов с диаграммами фазового равновесия / **К.Ю. Шахназаров** // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2020. – № 3. – С. 86 – 91. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-3-86-91.

167. **Шахназаров, К.Ю.** Связь физико-механических и технологических свойств двойных сплавов с качественными изменениями интервалов кристаллизации / **А.В. Михайлов, К.Ю. Шахназаров** // Информационно-технологический вестник. – 2020. – №4 (26). – С. 134 – 144.

168. **Шахназаров, К.Ю.** Связь аномалий свойств сплавов с компонентом-полупроводником и особенностей стеклообразования с диаграммами состояния / **К.Ю. Шахназаров, А.В. Михайлов, Д.В. Цуканов** // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2020. – № 4. – С. 67 – 76. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-4-00-00.

169. **Шахназаров, К.Ю.** Аномалии свойств стальных нелегированных доэвтектоидных расплавов при ~ 0,5 % С как следствие наличия промежуточной фазы $Fe_{42}C$ / **К.Ю. Шахназаров** // Сталь. – 2020. – №4. – С. 26 - 29.

170. **Шахназаров, К.Ю.** Обоснование признаков превращения в железе и углеродистых сталях при ~ 450 °С / **К.Ю. Шахназаров, А.В. Михайлов, Д.В. Цуканов** // Информационно-технологический вестник. – 2021. – №2 (28). – С. 190 – 200.

171. **Шахназаров К.Ю.** Связь аномалий физико-механических свойств сталей и сплавов с диаграммами фазового равновесия. – М.: Издательство «Перо». – 2021. – 140 с. ISBN 978-5-00189-228-1.

172. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2021622985: заявл. 30.11.2021: опубл. 16.12.2021 Бюл. №2 / К.Ю. Шахназаров, А.В. Бойков, Е.Ю. Трошина; заявитель Горный университет. – 1 с.

173. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2022620319: заявл. 04.02.2022: опубл. 09.02.2022 Бюл. №2 / К.Ю. Шахназаров, А.В. Бойков, Г.Р. Шарафутдинова; заявитель Горный университет. – 1 с.

174. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2022620320: заявл. 04.02.2022: опубл. 09.02.2022 Бюл. №2 / К.Ю. Шахназаров, А.В. Бойков, Д.А. Прибыткова; заявитель Горный университет. – 1 с.

175. Benedicks, C. On allotropy in general and that of iron in particular // Journ. Iron and Steel Inst. – 1912. – V. 86. – P. 242 – 290.

176. Burns, K.W. Deformation and fracture of ferrite-pearlite structure // The Journal of the Iron and Steel Institute. – 1964. – V. 202 (11). – P. 899 – 906.

177. Esser, H. Dilatometrische und magnetische untersuchungen an reinem eisen und eische-kohlinstoff-legirungen // Stahe und Eisen. – 1927. – Bd. 47(9). – С. 336 – 344.

178. Korber, F. Thermodynamische betrachtungen zu einigen gleichgewichtskurven des zustandschaubildes eisen-kohlenstoff // Archiv für das Eisen huttenwesen. – 1932. – №11. – S. 569 – 578.

179. Powell, R.W. Further measurments of the thermal and electrical conductivity of iron at high temperatures // The proceedings of the physical society. – 1939. – V. 51(285). – pp. 407 – 418.

180. **Shakhnazarov, K.Yu.** Substantiation of relation between anomalies in properties of steel melts (at ~ 0,5% C) and presence of intermediate phase ~Fe₄₂C / **K.Yu. Shakhnazarov**, E.I. Pryakhin // The “CIS Iron and Steel Review” journal. – 2016 – Vol. 12. – p. 18 – 21.

181. **Shakhnazarov, K.Yu.** New version of Kurnakov's law about relationship between properties of binary alloys and phase diagrams balance / **K.Yu. Shakhnazarov**, E.I. Prykhin, I.B. Pomeranets // IOP Conf. Series: Earth and

Environmental Science. – 2017. – Vol. 87(092023). – pp.1 – 5. Doi:10.1088/1755-1315/87/9/092023.

182. **Shakhnazarov, K.Yu.** Relation between anomalies of ferrum physical properties at ~ 650 °C with possible transformation in it / **K.Yu. Shakhnazarov**, E.I. Pryakhin // The “CIS Iron and Steel Review” journal. – 2017. – Vol. 13. – p. 24 – 27.

183. **Shakhnazarov, K.Yu.** Dependence of steel and alloys physico-mechanical properties anomalies with phase rule diagram / **K.Yu. Shakhnazarov**, E.I. Pryakhin // IOP Conf. Series: Journal of Physics. – 2018. – Vol. 1118(012042). – pp. 1 – 5. Doi:10.1088/1742-6596/1118/1/012042.

184. **Shakhnazarov, K.Yu.** Detection of Intermediate Phases in Metal Alloys / **K.Yu. Shakhnazarov**, E.I. Pryakhin // Key Engineering Materials. – 2020. – Vol. 854. – pp. 23 – 29. Doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.854.23.

185. **Shakhnazarov, K.Yu.** Property Anomalies of Unalloyed Pre-Eutectoid Steel Melts at $\sim 0,5$ % C as a Consequence of the Intermediate Fe₄₂C Phase / **K.Yu. Shakhnazarov** // Steel in Translation. – 2020, – Vol. 50(4). – pp. 261 – 265. DOI: 10.3103/S0967091220040087.

186. **Shakhnazarov, K.Y.** 630 °C ± 30 °C - Nodal (Critical) Temperature of Iron and Carbon Steel / **K.Y. Shakhnazarov**, E.I. Pryakhin, A.V. Mikhailov // Materials Science Forum. – 2021. – Vol. 1040. – pp. 191 – 199. Doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1040>.

187. Schulze, A. Über eine besondere erscheinung bei umwandlungen, die sich über ein temperatargebiet erstrecken // Zeitschrift für metallkunde. – 1935. – Bd. 27(11). – S. 251 – 255.

188. Takeuchi, T. Workhardening of iron single crystals between 25 ° and 900 °C // Jap. Journ. Applied Physics. – 1970. – V. 9(4). – pp. 391 – 400.

Приложение А

Акт испытаний штамповой оснастки изготовленной из стали 5Х2СМФ ПО
«ГАЗ»

603046, г. Горький,
пр. Ленина,
тел. 56-10 55

СССР
МИНИСТЕРСТВО АВТОМОБИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ГОРЬКОВСКИЙ АВТОМОБИЛЬНЫЙ ЗАВОД
(производственное объединение „ГАЗ“)
ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЕ ПРОИЗВОДСТВО

Для телеграмм: Горький, А-46, ГАЗ

19.02.92 № 53/600-00
На № _____ от _____

А К Т

испытаний штамповой оснастки
изготовленной из стали 5Х2СМФ
взамен стали 4ХСНМФП

В 1991 г. Инструментальным производством ПО ГАЗ с
п/я А-3686 получено 14 тн. поковок из стали 5Х2СМФ
размерами:

поз. 0015 250X280x2600 - 3 шт.
поз. 0016 290 x 360 x 1450 - 4 шт.
поз. 0017 320 x 360 x 1250 - 4 шт.

Были изготовлены 27 комплектов прессовых штампов:
53-300 1014 -поворотный кулак - 11 комплектов
51-2201022 -фланец кардана - 7 комплектов
24-2401020 -ступица - 9 комплектов

Эксплуатационными испытаниями установлено, что
стойкость штампов изготовленных из стали 5Х2СМФ не
уступает стойкости технологических штампов из стали
4ХСНМФП.

Главный металлург

Р.С.Кудрявцев

Начальник бюро
технадзора

В.П.Крымов

Приложение Б

Акт производственных испытаний ковочных штампов, изготовленных и поковок штамповой стали 5Х2СМФ кузнечного завода КАМАЗа


 УТВЕРЖДАЮ
 Главный инженер кузнечного завода
 В. Д. Филатов
 1992г.

А К Т

производственных испытаний ковочных штампов
 52-1330-4389-003/ 004/ 005/ 006, изготовлен-
 ных из поковок штамповой стали 5Х2СМФ.

Кузнечный завод по договору №3575 спецификация №5233 в I квар-
 тале 1991 года получил от ПО "Большевик" (г. Санкт-Петербург) поковки из
 инструментальной стали 5Х2СМФ размерами 350x490x1240 в количестве
 2 комплекта (плавка №1547-13,6 тн.). Было изготовлено 2 комплекта ковочных
 штампов для штамповки коленвала. Процесс механической обработки по-
 ковки данной марки стали более технологичен, стойкость режущего
 инструмента более высокая (на 20%) по сравнению со сталью 5Х2МНФ
 (таблица). Результаты по стойкости производственных испытаний ковочных
 штампов при штамповке коленчатых валов отражены в таб. № I

Таблица № I

| Обозначение ковочной вставки | Нормативная стойкость, т.шт. поковок из ст. ДИ-32 | Фактическая стойк. штамп | Фактическая стойк. штампов |
|--------------------------------|---|--------------------------|----------------------------|
| 52-1330-4389-003 | | | |
| Вставка предварительного ручья | | | I шт.-8,6 |
| Копия | 8,0 | 7,0 | I шт.-8,1 |
| 52-1330-4389-004 | | | |
| Вставка предварительного ручья | | | I шт.-8,6 |
| Копия | 8,0 | 7,0 | I шт.-8,1 |
| 52-1330-4389-005 | | | |
| Вставка окончательного ручья | | | I шт.-7,8 |
| Копия | 8,0 | 6,5 | I шт.-8,1 |
| 52-1330-4389-006 | | | |
| Вставка окончательного ручья | | | I шт.-7,8 |
| Копия | 8,0 | 6,5 | I шт.-8,1 |

Визуальным осмотром ковочных вставок после штамповки установлено,
 что количество загарных трещин и смятий значительно меньше, чем у стали ДИ-32.
 Кузнечный завод согласен получать поковки из стали 5Х2СМФ взамен
 стали ДИ-32. Годовая потребность кузнечного завода в стали ДИ-32 на
 1992г. составляет 1080 тн (380 тн-завод "Большевик"; 700 тн-ЧМК г. Челябинск)

Инженер ШИК *Мещеряков* Д. П. Клочков
 Инженер ПГО *Ветров* Г. Н. Астраханцев
 Инженер ОАЭСП *Мещеряков* Е. В. Маклаков