DOI: *10.25515/PMI.2017.5.554*

УДК 669.017.3

О ПРИРОДЕ ОСМОНДИТА

К.Ю.ШАХНАЗАРОВ [1], **Д.В.ЧЕЧУРИН** [2]
[1] *Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия*
[2] *Geotechnical engineers and scientists, Нью-Йорк, США*

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», не только в его полиморфности, а в следующем – «превращение ОЦК α-Fe (К = 8) в более плотную ГЦК γ-модификацию (К = 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» (В.К.Григорович). «Необычность» железа подтверждается еще и тем, что твердость Fe при 440 °С в 1,15 раза выше, чем при 20 °С. У других металлов подобного уникального качества нет – при повышении температуры твердость снижается. Только у марганца с тетрагональной решеткой наблюдается максимум твердости при 650-750 °С, вблизи α ⇆ β превращения марганца наблюдается максимум твердости. Абсолютный максимум твердости при 440 °С у железа позволяет (по аналогии) предполагать превращение и в железе при этой температуре. Особо отметим: при температуре безусловного α→γ превращения (910 °С) существует абсолютный минимум твердости.

Вокруг интервала температур 400-500 °С сложилась любопытная ситуация. М.В.Белоус с соавторами его просто не замечают в классификации четырех превращений при отпуске, хотя еще в 1925 г. П.Обергоффер, основываясь на минимуме при 400-500 °С термоЭДС пары железо-платина, писал: «Имеем ли мы здесь дело с дальнейшим превращениями в чистом железе, должны показать новые подробные исследования».

На основании максимальной травимости, ускорения графитизации сталей, максимальной скорости коррозии серых чугунов, аномалий на температурных зависимостях физико-механических свойств, изменения растворимости цементита, максимума параметра решетки, экстремума на кривой сопротивления осадке чистого железа, обосновывается превращение в железе при ~450 °С.

***Ключевые слова*:** сталь, чугун, графит, полиморфизм, твердость, теплоемкость, термоЭДС, коррозия, карбид

***Как цитировать эту статью*:** 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

Введение. Термин «превращение» поясним на примере железа. Оба превращения при A_2 (магнитное) и A_3 (полиморфное) являются тепловыми, сопровождаются тепловыми эффектами и аномалиями свойств: пиком теплоемкости, ускорением диффузии, изгибом кривой термоЭДС при A_2; сжатием при нагреве, минимумом термоЭДС, архихрупкостью при ударе, пиком ползучести при A_3. Отметим: «о причинах полиморфизма при A_3 нет единого мнения» [4], а «теоретическая модель ферромагнетизма…весьма приблизительна» [6]. Поэтому под термином «превращение» понимается изменение взаимодействия между атомами железа, которое порождает аномалии свойств и сталей – производного железа.

Целью работы является обоснование связи экстремумов на кривых физико-механических свойств железа с превращением в нем при ~450 °С, которое может определять аномалии механических свойств также и производного железа – сталей.

Методика. Усилие осадки образцов из железа, содержащих 0,008 % С (ø 10×15 мм), на половину высоты определяли на установке «Greeble – 3800», нагрев до температуры деформации осуществлялся пропусканием электрического тока со скоростью 5 °С/с. Затем проводилась деформация со скоростью 0,5 $с^{-1}$, после которой следовала выдержка в 1 мин и свободное охлаждение за счет теплоотвода в водоохлаждаемые медные захваты. Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре общего назначения (ДРОН-2) на образцах железа (0,008 % С) кубической формы размерами 10×10×10 мм.

Методика основана на следующих суждениях. Б.Г.Лившиц: «При изучении фазового равновесия можно пользоваться любым свойством»; А.А.Вертман, А.М.Самарин: «В качестве структурно чувствительных свойств можно выбрать любое примерно из 50 свойств, используемых ныне в физико-химическом анализе»; А.А.Бочвар: «В качестве измеряемого физического свойства можно взять твердость…электропроводность…плотность, коэффициент линейного расширения и т.д.».

DOI: 10.25515/PMI.2017.5.554

Анализ литературных данных. «При отпуске мартенситной структуры состояние максимальной растворимости в кислотах (и максимальной травимости) достигается примерно при 400 °С; такую структуру иногда раньше называли осмондитом» [4]. 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 Флориса Осмонда – первооткрывателя инструментальным методом полиморфизма железа – в металловедении не стало нарицательной).

Максимальную травимость связывают с «критической степенью дисперсности карбидов» [4], что создает «максимальное количество работающих гальванических микропар» [11].

По версии К.Ф.Стародубова максимальная скорость коррозии связана с измельчением блоков D. Минимум D возможен после отпуска при ~450 °С. Но блоки при $t_{отп}$ = 300 °С еще мельче [9] (рис.1, кривая 2), а скорость коррозии значительно ниже.

Минимальный размер блоков при $t_{отп}$ = 450 °С объясняют либо потерей когерентности между карбидом и твердым раствором [10], либо «пластическими сдвигами в микрообластях на границах раздела фаз» [5].

Версия о «критической дисперсности карбидов» сомнительна. Это доказано максимальной скоростью коррозии V (кривая 1 на рис.1) четырех серых чугунов с 3,1 % С в 5 %-ном растворе HNO_3 и 5 %-ном растворе NaCl после не только закалки и отпуска при 450 °С, но и после «изотермической обработки» при 450 °С [11]. 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 рис.1 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 разные, а максимум скорости коррозии наблюдается всегда после отпуска при 450 °С, как в сталях [4].

Максимумы не имеют отношения к «металлографической» структуре, так как в отличие от глобулярных карбидов после отпуска мартенсита при изотермической обработке они пластинчатые или игольчатые [11].

Форма графита на коррозию не влияет [11].

Выскажем осторожное предположение о природе экстремумов D и V, которым отвечает максимум коэрцитивной силы H_c [9] (рис.1) после отпуска при ~450 °С.

По М.П.Арбузову [5, 11] размер карбидов в углеродистых сталях почти неизменен до $t_{отп}$ = = 400 °С, а затем начинается их бурный рост (рис.1, кривая 5). Для резкого роста необходимо резкое изменение скорости диффузии углерода. Такое ускорение возможно при превращениях, например, вблизи точки Кюри железа [2].

Со ссылкой на М.П.Арбузова [1, 14] показано почти полное растворение карбидов в углеродистой стали в процессе отпуска при 400 °С (рис.1, кривая 4). (Любопытно отсутствие комментария в работе [7] к почти полному растворению карбидов).

Например, в стали с 0,33 % С и 4,05 % Cr через 2 ч отпуска при 600 °С полностью исчезает Fe_3C и вновь появляется через 4 ч отпуска, но уже совместно со спецкарбидом Cr_7C_3 [1]. (Это подобно засахариванию варенья, растворению кристаллов сахара, а затем вновь засахариванию без изменения температуры).

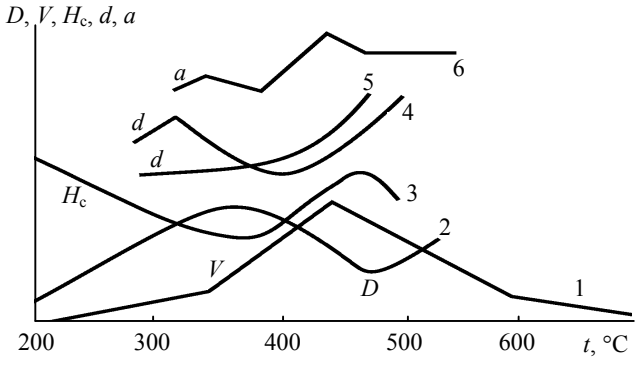


Рис.1. Схематическая зависимость скорости коррозии V четырех серых чугунов с разной структурой металлической матрицы от температуры отпуска или изотермической обработки (1), величины блоков D (2), коэрцитивной силы H_c (3) стали 70, размеров частиц цементита d (4, 5 по разным данным), параметра решетки a (закаленного от 1050 °С железа) (6) от температуры отпуска

DOI: 10.25515/PMI.2017.5.554

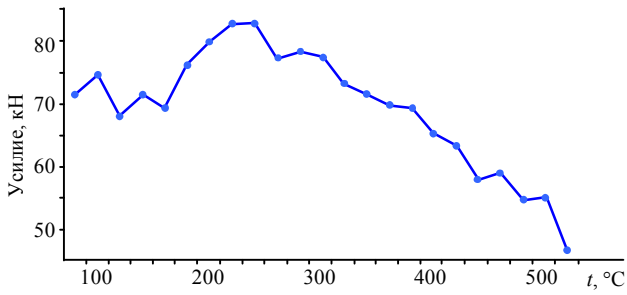


Рис.2. Зависимость усилия при деформации на половину высоты образца железа при температуре от 80 до 520 °С

Ю.И.Устиновщиков неоднократно задает вопрос: «почему растворяется цементит»? [12], утверждая, на основании мессбауэровской спектроскопии, «однозначное…растворение цементита в твердом растворе» [12]. 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» [12]. 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, к состоянию закалки», что фиксируется по «возрастанию параметра решетки α-железа» [12].

Результаты исследования. Нами проведено исследование влияния температуры на сопротивление осадки *P* образцов из железа (0,008 % С) при температуре 80-520 °С (рис.2).

Локальный максимум *P* при ~450 °С (рис.2) соответствует изгибу кривой магнитной проницаемости, максимуму твердости. При ~450 °С заметно меняется растворимость водорода и углерода в железе, что является показателем сил связи в решетке, «позволяющей» растворяться в ней до ~5 ат. % углерода [3].

В настоящей работе, чтобы исключить влияние углерода и карбидов, рентгеноструктурный анализ проводился на образцах из чистого железа (0,008 % С), подвергнутого закалке в воду от 1050 °С и отпуску от 300 до 600 °С через каждые ~40 °С.

После отпуска при 430 °С наблюдается максимум параметра решетки (см. кривую 6 на рис.1, рис.3, *а*). Следовательно, растворение цементита обусловлено спецификой поведения железа при ~450 °С. 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 °С [11] объяснить нельзя.

Какой-либо закономерности в изменении ширины линий установить не удалось (рис.3, *б*, *в*). Отсутствие корреляции между твердостью и шириной линии следует из обработки данных Г.В.Курдюмова и Н.Ослона [15]: при $t_{отп} \approx 430$ °С отчетливый изгиб кривой *B* – HRC у закаленных сталей с 0,1, 0,4 и 1,0 % С. Отсутствие корреляции между *B* и HB после отпуска ниже 380 °С отмечается в работе [13], для продуктов изотермического превращения аустенита при 420 °С в работе [8]. Отсутствие корреляции может свидетельствовать о существенном изменении в ансамблях атомов железа при ~450 °С.

Эффект пребывания при ~450 °С очень устойчив. Например, если перед графитизирующим отжигом стали 50С3 при 700 °С провести отпуск при 20-500 °С, то время графитизации

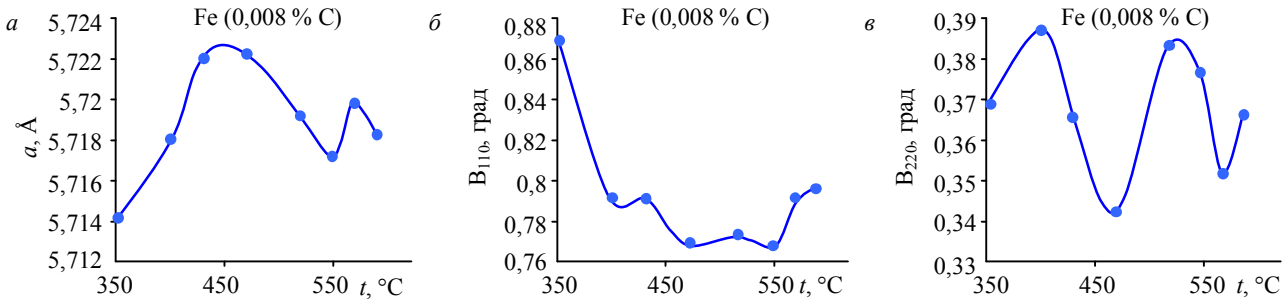


Рис.3. Зависимость параметра кристаллической решетки (*а*), уширения дифракционным максимумов линии 110 (B_{110}) (*б*), 220 (B_{220}) (*в*) от температуры отпуска чистого железа

DOI: *10.25515/PMI.2017.5.554*

после отпуска при 450 °С будет минимальным [1]. Не ясен, правда, механизм передачи информации от 450 к 700 °С.

Ускорение графитизации объяснено увеличением дефектности структуры [1], после отпуска при 450 °С она максимальна. Дефектность создается фазовым наклепом. Поэтому при ~450 °С можно предполагать превращение в железе.

Заключение. Аномалии на температурных зависимостях механических и физических свойств могут быть следствием превращения в железе при ~450 °С, которое, возможно, определяет аномалии механического поведения сталей [16]. Признание превращений при этих температурах позволяет объяснить экстремальные значения свойств продуктов изотермического превращения аустенита, продуктов отпуска мартенсита после наклепа и субкритической закалки, исчезновение карбида железа, природу осмондита и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Белоус М.В.* Превращения при отпуске стали / М.В.Белоус, В.Т.Черепин, М.А.Васильев. М.: Металлургия, 1973. 232 с.
2. *Григорович В.К.* Электронное строение и термодинамика сплавов железа. М.: Наука, 1970. 292 с.
3. *Гриднев В.Н.* Электронно-микроскопическое исследование структуры электроотпущенной стали / В.Н.Гриднев, Ю.Н.Петров // Вопросы физики металлов и металловедения. 1964. № 19. С. 79-86.
4. *Гудремон Э.* Специальные стали. В 2-х т. Т. 1. М.: Металлургиздат, 1959. 952 с.
5. *Курдюмов Г.В.* Превращение в железе и стали / Г.В.Курдюмов, Л.М.Утевский, Р.И.Энтин. М.: Наука, 1970. 236 с.
6. *Лившиц Б.Г.* Физические свойства сплавов. М.: Металлургиздат, 1946. 320 с.
7. *Лысак Л.И.* Изменение тонкой кристаллической структуры закаленной стали при отпуске // Вопросы физики металлов и металловедения. 1952. № 3. С. 28-40.
8. Перлит в углеродистых сталях / В.М.Счастливцев, Д.А.Мирзаев, И.Л.Яковлева, К.Ю.Окишев, Т.И.Табатчикова, Ю.В.Хлебникова. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 311 с.
9. *Стародубов К.Ф.* Изменение пластических свойств стали при отпуске / К.Ф.Стародубов, В.К.Бабич. Днепропетровск: Укр НТО Чермет, 1957. 31 с.
10. *Стародубов К.Ф.* О природе процессов, протекающих при отпуске закаленной стали в интервале температур 350-550 °С // Научн. докл. высш. школы. Металлургия. 1958. № 31. С. 266-268.
11. *Тавадзе Ф.Н.* Влияние термической обработки на коррозионную стойкость чугуна / Ф.Н.Тавадзе, Б.Е.Галинкин // Труды Грузинского политехнического ин-та. 1957. № 3 (51). С. 120-126.
12. *Устиновщиков Ю.И.* Вторичное твердение конструкционных сталей. М.: Металлургия. 1982. 128 с.
13. Физическое металловедение / Я.С.Уманский, Б.Н.Финкельштейн, М.Е.Блантер, С.Т.Кишкин. М.: Металлургиздат. 1955. 724 с.
14. *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.
15. *Шахназаров Ю.В.* Твердость и ширина рентгеновской линии углеродистых и среднелегированных сталей после отпуска при 20-670 °С / Ю.В.Шахназаров, В.Д.Андреева // Мат. сем. «Материаловедение, пластическая и термическая обработка»; СПбГПУ. СПб, 2001. С. 34-36.
16. *Шахназаров К.Ю.* Аномалии физико-механических свойств железа как следствие превращений в нем при ~650, ~450 и ~200 °С // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И.Носова. 2017. Т. 15. № 1. С. 70-78. DOI: 10.18503/1995-2732-2017-15-1-70-78.

***Авторы*: К.Ю.Шахназаров,** *канд. техн. наук*, *доцент*, *karen812@yandex.ru* (*Санкт-Петербургский горный университет*, *Санкт-Петербург*, *Россия*), **Д.В.Чечурин,** *канд. техн. наук*, *ведущий проектировщик*, *dchechurin@gmail.com* (*Geotechnical engineers and scientists*, *Нью-Йорк*, *США*).
Статья принята к публикации 12.04.2017.