

АНОМАЛИЯ ПЛАСТИЧНОСТИ ЖЕЛЕЗА КАК СЛЕДСТВИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ $\sim 650^{\circ}\text{C}$

К.Ю.ШАХНАЗАРОВ, канд. техн. наук, доцент, *karen812@yandex.ru*

Е.И.ПРЯХИН, д-р техн. наук, профессор, *mthi@spmi.ru*

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, Россия

На основании шести признаков ПНП-эффекта, теплового эффекта в четырех независимых исследованиях, магнитного эффекта (изменение диффузии как в точке Кюри), изменения растворимости водорода и углерода и двух десятков аномалий на температурных зависимостях физико-механических свойств обосновано превращение в железе при $\sim 650^{\circ}\text{C}$. Превращение позволяет объяснить экстремальные свойства продуктов изотермического превращения аустенита, ступенчатой закалки, отпуска мартенсита, аномально высокую диффузию, появление стимула к рекристаллизации аустенита и др.

Ключевые слова: ударная вязкость, относительное удлинение, относительное сужение, полиморфизм, эвтектоидное превращение.

Максимум ударной вязкости железа не нашел и не может найти, на наш взгляд, безу-пречного объяснения, так как сингулярная точка может находиться на шести кривых по данным разных исследований при $\sim 590, 600, 630, 650, 660$ или 670°C [3, с. 33]. Можно до бесконечности очищать железо от примесей (даже, возможно, согласно Йенсену, лишить его полиморфизма [18, с.164]) и, наконец, получить истинную кривую вязкости, но ценность этой кривой ничтожна, так как производные железа – стали никогда не были «чистыми» от углерода, кислорода и других примесей в процессе металлургического передела [18, с.242].

Максимума вязкости может и не быть, если испытания провести при $\sim 360, 460, 580$ и 760°C [5, с.77]. Тогда делается вывод: «вязкость постепенно падает... из-за постепенного размягчения материала» [5, с.77]. 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 «энциклопедии стали» П.Обергоффер показывает абсолютный максимум вязкости сталей при $\sim 625^{\circ}\text{C}$, хотя не оговаривает содержание углерода и дважды подчеркивает, что кривая «схематическая» [12, с.227, 228].

В настоящей работе принята условная температура максимума вязкости $\sim 650^{\circ}\text{C}$, так как она отвечает данным таблицы на с.125, но не построеному по ней рисунку на с.126 (600°C) работы [15], результаты которой, на наш взгляд, дают основания для вывода о превращении в железе при $\sim 650^{\circ}\text{C}$, точнее в интервале $600\text{--}700^{\circ}\text{C}$.

Целью работы является обоснование тезиса о связи максимума удлинения и вязкости железа с превращением в нем при $\sim 650^{\circ}\text{C}$, 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» [10, с.16].

В статье обсуждаются результаты экспериментов и их интерпретации, содержащиеся в широко известных источниках. Основное внимание уделено исследованиям Е.М.Савицкого [15]. Показателями превращения считаются не только «скаккообразное изменение» или «перегибы на кривых» (по Г.Тамману и Э.Гудремону [5, с.16]), но и экстремумы на кривых.

На температурной зависимости вязкости железа есть две сингулярные точки (минимумы) при ~ 450 и ~ 900 °C [21, с.24]. Первая точка может быть связана с предполагаемым превращением в железе и стали [7, с.24], а вторая – с безусловным полиморфизмом железа. Это позволяет рассматривать экстремум (максимум) вязкости при ~ 650 °C как следствие превращения при этой температуре.

Основанием для такого предположения является явная аномалия: относительное удлинение δ (~ 40 %) при 600 °C больше, чем относительное сужение ψ (~ 38 %) [15, с.124]. Ближайшие температуры испытания 500 и 700 °C.

Отметим, что кривые δ и ψ проведены мимо экспериментальных точек при 600 °C, что сделало менее выразительным минимум на кривой ψ и максимум на кривой δ . Оба экстремума соответствуют максимуму вязкости при 600 °C (на рисунке) [20, с.126], т.е. не связаны со скоростью деформации. Все три экстремума вязкости, δ и ψ не были обсуждены.

Между тем, признаком наличия превращения являются более высокие (или почти равные) значения δ , чем ψ . Например, в тир-сталих (ПНП-сталих; ПНП – пластичность, наведенная превращением) это имеет место [20, с.223, 230, 232] из-за неоспоримого полиморфного превращения аустенита в мартенсит деформации во время растяжения. Другой пример: в межкритическом интервале $Ac_1 - Ac_3$, где полиморфное превращение неоспоримо, максимуму δ (~ 90 %) стали 12ХН3А соответствует минимум ψ (~ 85 %), а у стали 35 такие же экстремумы на кривых δ (~ 88 %) и ψ (~ 92 %) почти касаются друг друга [2, с. 24]. То же – в межкритическом интервале $Ar_3 - Ar_1$, где превращение неоспоримо, если испытания стали 35 проводить после предварительного нагрева до 980 °C и охлаждения до заданной температуры [2, с.28]. Особо обратим внимание на ключевое слово «аномалия» в названии работы [2].

Отметим также, что при всех температурах испытания (до 1100 °C через каждые 100 °C) разница между ψ и δ значительна, только при 600, 800 и 900 °C она меньше 5 % [15, с.124]. Последние две температуры находятся вблизи A_2 и A_3 , что делает температуру 600 °C равнозначной температурам магнитного и полиморфного превращений. Такой же вывод можно сделать из рассмотрения температурной зависимости динамической пластичности ($\varepsilon_{дин}$ – укорочение образца при ударном осаживании). Если проводить кривую по экспериментальным точкам, то $\varepsilon_{дин}$ почти не зависит от температуры в интервалах 20-600 и 900-1100 °C и скачкообразно (в $\sim 2,5$ раза) [15, с.124] возрастает в интервале 600-900 °C. Это создает изгибы кривой при 900 и 600 °C, т.е. вблизи неоспоримого и предполагаемого в настоящей работе превращений.

Самым убедительным доводом наличия превращения при 600 °C является четкий изгиб при 600 °C кривой «величины внутренних напряжений, возникающих в армко-железе при нагревании» [15, с.127]. Эта зависимость в интервале 300-920 °C названа монотонной, хотя в интервале 300-600 °C внутренние напряжения возрастают 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.

Четкий максимум на кривой внутренних напряжений при 900 °C (в точке A_3) позволяет рассматривать изгиб этой кривой при 600 °C как следствие превращения в железе.

Таким образом, на всех пяти обсуждаемых температурных зависимостях вязкости, δ , ψ , $\varepsilon_{дин}$ и внутренних напряжений железа [15, с.124-127] есть немонотонности или аномалии при 600 или 650 °C, как и при $\sim A_3$ (900 °C).

Обратимся к физическим свойствам железа. Доводами в пользу наличия превращения в железе при ~ 650 °C являются: максимум на кривой температурной зависимости числа Лоренца при ~ 600 °C и минимум при ~ 670 °C [22, с.417]; максимум на температурной зависимости коэффициента линейного расширения при ~ 650 °C [3, с.123]; изгиб кривой температурной зависимости теплоемкости при ~ 650 °C [8, с.95]; изгиб кривой (данные Шел-

тона) температурной зависимости теплопроводности при 600 °C, в интервале 600-700 °C она перестает понижаться, если кривую проводить по экспериментальным точкам [7, с.179]; максимум магнитострикции при ~ 600-625 °C [1, с.522].

Впрочем, превращение в железе при ~ 650 °C было установлено еще в 1886 г. Пионшоном: для нагрева железа выше 660 °C требуется «гораздо больше калорий» [18, с.29]. Воззрения Пионшона подтвердил в том же году французский ученый Ле Шателье, изучая совсем другое явление – термоэлектродвижущую силу пар, в состав которых входило железо [18, с.29].

Выделяя температуру 670 °C и А.Шульце, считавший, что магнитное превращение железа распространяется на интервал температур 720-783 °C, а на 50 °C ниже температуры начала магнитного превращения, т.е. при 670 °C, наблюдается ускоренный рост температурного коэффициента электросопротивления, линейно изменявшегося в интервале 600-670 °C [23, с.254]. Также изменяется максимальная магнитная проницаемость [1, с.55].

Возможно, описанные аномалии свойств железа при ~ 650 °C имеют магнитную природу.

Поскольку стали, особенно углеродистые и низколегированные, являются производными железа (в них примерно 95 атомов железа из 100), полагаем допустимым рассмотреть некоторые аномалии механического поведения сталей, которые могут быть связаны с превращением в железе при ~ 650 °C:

1. Несмотря на разупрочнение, имеет место «некоторое снижение ударной вязкости при температурах отпуска выше 600 °C» [11, с.316], выше 640 °C [6, с.77], выше 650 °C [5, с.442], ψ – выше 600 °C [9, с.109]. Эта явная аномалия никак не комментируется [5, с.442-445], связывается с грубыми частицами цементита по границам ферритных зерен [11, с.316], объясняется «увеличением размеров кристаллов α -железа и мозаичных блоков вследствие собирательной рекристаллизации» [9, с.110], связывается с «оптимальными размерами блоков феррита, карбидов и межкарбидных расстояний» [6, с.77].

Полагаем, к перечисленному можно добавить и декларируемое превращение в железе при ~ 650 °C.

2. В классической работе М.Гензамера с соавторами (1942 г.), приводимой во многих монографиях и учебниках, показана явная аномалия: понижение температуры изотермического перлитного превращения стали с 0,78 % С от 700 до 600 °C повышает $\sigma_{0,2}$ в ~2,5 раза, σ_b в ~1,2 раза, HRC_b ~2,5 раза, δ_b ~1,2 раза, ψ_b ~2 раза [5, с.190, 13, с.17]. По-видимому, объяснение Гудремона [5, с.191] этой аномалии («несмотря на повышение твердости и прочности, возрастают также относительное удлинение и поперечное сужение») настолько не устраивает авторов работы [13], что они ограничились обсуждением только прочностных свойств [13, с.15].

Полагаем, при обсуждении этой аномалии можно использовать развиваемую в настоящей работе концепцию.

3. Крупнозернистость, т.е. хрупкость стали 38ХН3М после закалки от 1300 °C не устраняется ни обычной закалкой от 880 °C, ни ступенчатым сорбитизирующим нагревом под закалку (20 → 675 → 880 → 20 °C). Но стоит после 675 °C сделать подстуживание до 600 °C, а затем уже нагревать под закалку от 880 °C (20 → 675 → 600 → 880 → 20 °C), крупнозернистость исчезает полностью. Обсуждение этого эксперимента В.Д.Садовский заканчивает так: «Но с еще большей определенностью можно сказать, однако, что проблема структурной наследственности не может быть сведена к описанному действию остаточного аустенита» [17, с.47].

Полагаем допустимым предположить, что измельчение зерна происходит в результате рекристаллизации аустенита, для которой нужен стимул – «внутренний (фазовый) наклеп» [17, с.49]. Этот стимул мог бы появиться во время подстуживания (675 → 600 °C), если до-

пустить превращение при ~ 650 °C. Предлагаемая версия не безупречна, поскольку «подстуживание от 675 °C не на 600 °C, а на 550 °C... вновь дает при нагреве на 880 °C эффект восстановления» [17, с. 47] крупнозернистости.

4. Розохрупчивание стали, находящейся в состоянии обратимой отпускной хрупкости (закалка + отпуск при ~ 650 °C с последующим медленным охлаждением), может быть осуществлено «независимо от степени развития отпускной хрупкости, кратковременным (несколько минут) повторным нагревом до температуры выше 600 °C с последующим быстрым охлаждением» [11, с.325]. По-видимому за несколько минут при ~ 650 °C могут пройти процессы только в условиях аномальной диффузионной подвижности, а она характерна, например, для магнитного превращения вблизи точки Кюри [4, с.83].

Нам больше импонирует изложенная В.Д.Садовским версия М.В.Якутовича: гипертрофированное внимание к границам зерен («усиленная травимость границ», чаще, но не всегда, межкристаллитный излом [16, с. 35, 26]) 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» [16, с.35]. 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 °C сталь, т.е. закаленная от субкритической температуры. После такой закалки «иногда наблюдают незначительное повышение твердости» [5, с.445]. Закалка без полиморфного превращения, как известно, фиксирует высокотемпературное состояние. Если придерживаться версии о превращении в железе при ~ 650 °C, то разохрупчивание можно связать с фиксированием высокотемпературной ($> \sim 650$ °C) подмодификации железа.

5. На температурных зависимостях $\sigma_{0,2}$ и σ_b стали АК29 (низкоуглеродистая среднелегированная сталь, состав не указан) отчетливы изгибы при ~ 650 °C (как и при ~ 450 °C). При ~ 650 °C пересекаются кривые, полученные при скоростях растяжения $0,4$ и 2×10^{-3} с $^{-1}$ [14, с.59], что означает исключение второго влияющего фактора – скорости, первым является температура растяжения. Полагаем, такое возможно в случае превращения при ~ 650 °C. Это превращение может быть доминирующим фактором, нивелирующим различие в механическом поведении при указанных скоростях растяжения.

6. С превращением при ~ 650 °C можно связать и «удивительный факт: в процессе эвтектоидного превращения эвтектоидной стали из высокотемпературной фазы всего за несколько секунд образуются пластины феррита, содержащего от 0,02 до 0,015 % C, и пластины цементита, содержащего 6,67 % C» [13, с.11]. Происходит эта реакция в «узком температурном интервале», «как правило, при 670-630 °C» [13, с.9].

Полагаем, превращение при ~ 650 °C может обеспечить аномально быструю диффузию при 670-630 °C и объяснить «удивительный факт», а также гораздо более удивительный: отсутствие следов крупных по сравнению с железом атомов сурьмы в Оже-спектрах изломов с устраниной обратимой хрупкостью, хотя «время, требуемое для устранения сегрегаций, очень мало» [19, с.14, 22].

Аномалии на температурных зависимостях механических и физических свойств могут быть следствием превращения в железе при ~ 650 °C, которое, возможно, определяет аномалии механического поведения сталей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бозорт Р. Ферромагнетизм. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1956. 784 с.
2. Васильева А.Г. Аномалия прочности и пластичности в межкристаллическом интервале / А.Г.Васильева, Г.И.Погодин-Алексеев // МиТОМ. 1957. № 1. С.23-29.
3. Гаев И.С. Полиморфизм и его влияние на свойства железа / И.С.Гаев, Е.В.Шеянова // Металловедение: Материалы симпозиума по металлургии и металловедению, посвященного 100-летию открытия Д.К.Черновым полиморфизма железа. М.: Наука, 1971. С.26-35.

4. Григорович В.К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. М.: Наука, 1970. 292 с.
5. Гудремон Э. Специальные стали. В 2-х т. Т.1. М.: Металлургиздат, 1959. 952 с.
6. Крамаров М.А. Сопротивление распространению трещины стали 40Х в зависимости от температуры отпуска / М.А.Крамаров, Ю.В.Шахназаров // МиТОМ. 1971. № 7. С.76-77.
7. Лившиц Б.Г. Физические свойства сплавов. М.: Металлургиздат, 1946. 320 с.
8. Могутнов Б.М. Термодинамика железоуглеродистых сплавов / Б.М.Могутнов, И.А.Томилин, Л.А.Шварцман. М.: Металлургия, 1972. 328 с.
9. Мороз Л.С. Тонкая структура и прочность стали. М.: Металлургиздат, 1957. 159 с.
10. Морозов О.П. О некоторых закономерностях превращения в железе при охлаждении с высокими скоростями / О.П.Морозов, Д.А.Мирзаев, М.М.Штейнберг // ФММ. 1971. Т.32. № 6. С.1290-1296.
11. Новиков И.И. Теория термической обработки. М.: Металлургия, 1978. 392 с.
12. Обергоффер Э. Техническое железо. М.-Л.: Металлургиздат, 1940. 535 с.
13. Счастливцев В.М. Перлит в углеродистых сталях / В.М.Счастливцев, Д.А.Мирзаев, И.Л.Яковлева и др. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 311 с.
14. Рудницкий Н.П. Статические механические свойства стали АК29 в диапазоне температур 290-1500 К // Металлы. 2003. № 1. С.57-62.
15. Савицкий Е.М. Влияние температуры на механические свойства металлов и сплавов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 294 с.
16. Садовский В.Д. Итоги дискуссии по отпускной хрупкости // МиТОМ. 1957. № 6. С.24-42.
17. Садовский В.Д. Остаточный аустенит в закаленной стали / В.Д.Садовский, Е.А.Фокина. М.: Наука, 1968. 113 с.
18. Тыркель Е. История развития диаграммы железо – углерод. М.: Машиностроение, 1968. 280 с.
19. Устиновиков Ю.И. Природа отпускной хрупкости сталей / Ю.И.Устиновиков, О.А.Банных. М.: Наука, 1984. 240 с.
20. Фазовый наклеп аустенитных сплавов на железоникелевой основе / К.А.Малышев, В.В.Сагарадзе, И.П.Сорокин и др. М.: Наука, 1982. 260 с.
21. Шахназаров К.Ю. 430 + 30 °C – узловая (критическая) температура железа и углеродистой стали / К.Ю.Шахназаров, А.Ю.Шахназаров // МиТОМ. 2001. № 11. С.24-25.
22. Powell R.W. Further measurements of the thermal and electrical conductivity of iron at high temperatures // The proceedings of the physical society. 1939. Vol. 51. Part 3. № 285. P.407-418.
23. Schulze A. Über eine besondere erscheinung bei umwandlungen, die sich über ein temperaturgebiet erstrecken // Zeitschrift für metallkunde. 1935. Vol.27. N 11. P.251-255.

REFERENCES

1. Bozort R. Ferromagnetism (*Ferromagnetism*). Moscow: Izd-vo inostr. lit-ry, 1956, p.784.
2. Vasil'eva A.G., Pogodin-Alekseev G.I. Anomalija prochnosti i plastichnosti v mezkhriticheskem intervale (*The anomaly of strength and ductility in the intercritical range*). MiТОМ. 1957. N 1, p.23-29.
3. Gaev I.S., Shejanova E.V. Polimorfizm i ego vlijanie na svojstva zheleza (*Polymorphism and its influence on properties of iron*). Metallurgy. Materials Symposium on Metallurgy and Metal dedicated to the 100th anniversary of the discovery of iron D.K.Chernovym polymorphism. Moscow: Nauka, 1971, p.26-35.
4. Grigorovich V.K. Jelektronnoe stroenie i termodinamika splavov zheleza (*Electronic structure and thermodynamics of iron alloys*). Moscow: Nauka, 1970, p.292.
5. Gudremon E. Special'nye stali (*Special steel*). In 2 v. Vol.1. Moscow: Metallurgizdat, 1959, p.952.
6. Kramarov M.A., Shakhnazarov Y.V. Soprotivlenie rasprostraneniju treshhiny stali 40H v zavisimosti ot temperatury otpuska (*Spread of crack resistance of steel 40X, depending on the annealing temperature*). MiТОМ. 1971. N 7, p.76-77.
7. Livshic B.G. Fizicheskie svojstva splavov (*Physical properties of the alloys*). Moscow: Metallurgizdat, 1946, p.320.
8. Mogutnov B.M., Tomilin I.A., Schwarzman L.A. Termodinamika zhelezouglерodistyh splavov (*Thermodynamics of iron-carbon alloys*). Moscow: Metallurgija, 1972, p.328.
9. Moroz L.S. Tonkaja struktura i prochnost' stali (*Fine structure and strength of the steel*). Moscow: Metallurgizdat, 1957, p.159.
10. Morozov O.P., Mirzaev D.A., Steinberg M.M. O nekotoryh zakonomernostjah prevrashhenija v zheleze pri ohlazhdenii s vysokimi skorostjami (*Some regularities of transformation in iron under cooling with high-speed*). FMM. 1971. Vol.32. N 6, p.1290-1296.
11. Novikov I.I. Teorija termicheskoy obrabotki (*The theory of heat treatment*). Moscow: Metallurgija, 1978, p.392.
12. Obergoffer E. Tehnicheskoe zhelezo (*Technical iron*). Moscow-Leningrad: Metallurgizdat, 1940, p.535.
13. Schastlivcev V.M., Mirzaev D.A., Jakovleva I.L. et al. Perlit v uglerodistyh staljah (*Perlite in carbon steels*). Ekaterinburg, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 2006, p.311.
14. Rudnickij N.P. Staticheskie mehanicheskie svojstva stali AK29 v diapazone temperatur 290-1500 K (*The static mechanical properties of the steel AK29 in the temperature range 290-1500 K*). Metally. 2003. N 1, p.57-62.
15. Savickij E.M. Vlijanie temperatury na mehanicheskie svojstva metallov i splavov (*The effect of temperature on the mechanical properties of metals and alloys*). Moscow: Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1957, p.294.

16. *Sadovskij V.D. Itogi diskussii po otpusknoj hrupkosti (The results of the discussions on the temper brittleness)*. MiTOM. 1957. N 6, p.24-42.
17. *Sadovskij V.D., Fokina E.A. Ostatochnyj austenit v zakalennoj stali (Retained austenite in hardened steel)*. Moscow: Nauka, 1968, p.113.
18. *Tyrkel E. Istorija razvitiya diagrammy zhelezo – uglerod (History of the diagram iron – carbon development)*. Moscow: Mashinostroenie, 1968, p.280.
19. *Ustinovshhikov Ju.Iu., Banniy O.A. Priroda otpusknoj hrupkosti stalej (Nature of steels temper embrittlement)*. Moscow: Nauka, 1984, p.240.
20. *Malyshev K.A., Sagaradze V.V., Sorokin I.P. et al. Fazovyj naklep austenitnyh splavov na zhelezonikelevoj osnove (Phase hardening of austenitic iron-nickel-based alloys)*. Moscow: Nauka, 1982, p.260.
21. *Shakhnazarov K.Y., Shakhnazarov A.Y. 430 + 30 °S – uzlovaja (kriticheskaja) temperatura zheleza i uglerodistoj stali (430 + 30 °C – nodes (critical) temperature of iron and carbon steel)*. MiTOM. 2001. N 11, p.24-25.
22. *Powell R.W. Further measurements of the thermal and electrical conductivity of iron at high temperatures (Further measurements of the thermal and electrical conductivity of iron at high temperatures)*. The proceedings of the physical society. 1939. Vol.51. Part 3. N 285, p.407-418.
23. *Schulze A. About a special appearance in currency conversions, which extend over a temperature region*. Journal of Physical Metallurgy. 1935. Vol.27. N 11, p.251-255.

THE ANOMALY OF IRON PLASTICITY AS A RESULT OF TRANSFORMATION AT ~650 °C

K.Y.SHAKHNAZAROV, *PhD in Engineering Sciences, Associate Professor, karen812@yandex.ru*
E.I.PRYAKHIN, *Dr. of Engineering Sciences, Professor, mthi@spmi.ru*
National Mineral Resources University (Mining University), St Petersburg, Russia

On the basis of six signs of the trip-effect, thermal effect as a result of four independent pieces of researches, magnetic effect (diffusion change, as in the point of Curie), changes in hydrogen and carbon solubility and two dozens of anomalies based on temperature dependences of physical properties, conversion in iron at ~ 650°C has been proven. The transformation enables to explain extreme products properties obtained as a result of isothermal transformation of austenite, step tempering, martensite vacation, anomalously high diffusion, appearance of stimulus to austenite recrystallization and other.

Key words: toughness, percentage elongation, contraction ratio, polymorphism, eutectoid transformation.