

В. Г. ГАВРИЛЮК

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
УГЛЕРОДА
В СТАЛИ

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛОФИЗИКИ

В. Г. ГАВРИЛЮК

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА В СТАЛИ

Распределение углерода в стали / Гаврилюк В. Г. — Киев : Наук. думка, 1987. — 208 с.

В монографии излагаются современные представления об электронной структуре углерода в железе и результаты теоретических и экспериментальных исследований распределения атомов углерода в стали. Анализируются перенос заряда от атомов углерода к атомам железа в аустените и феррите, энергия химического взаимодействия углерод — углерод в различных атомных конфигурациях и энергия взаимодействия атомов углерода с атомами легирующих элементов. Результаты анализа сравниваются с экспериментальными данными о влиянии углерода на межатомную связь. Обсуждаются данные о влиянии легирующих элементов на характер распределения углерода в аустените, строение свежезакаленного мартенсита, процессы перераспределения атомов углерода и легирующих элементов при отпуске мартенсита. Рассматривается состояние карбидной фазы в холоднодеформированной стали. Приводятся результаты экспериментов, свидетельствующих о частичном распаде цементита при пластической деформации стали. Анализируются термодинамика и механизм распада, предлагается критерий деформационной стабильности цементита и рассматриваются практические приложения эффекта распада цементита.

Для научных работников и инженеров в области физического металловедения. Ил. 103. Табл. 16. Библиогр.: с. 192—208 (400 назв.).

Ответственный редактор *В. И. Гринев*

Рецензенты *М. В. Белоус, В. С. Литвинов*

Редакция физико-математической литературы

Монография

Валентин Геннадиевич Гаврилюк

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА В СТАЛИ

Утверждено к печати ученым советом Института металлофизики АН УССР

Редактор *В. М. Чирков*, Художественный редактор *И. П. Антонюк*, Технический редактор *А. М. Капустина*, Корректоры *Р. С. Коган, Т. Я. Чорная*.

115 № 8360

Сдано в набор 19.09.86. Подп. в печ. 02.03.87. БФ 25541. Формат 60×90/16. Бум. тип. № 1. Тип. гарн. Вис. печ. Усл. печ. л. 13,0. Усл. кр.-отт. 13,0. Уч.-изд. л. 15,0. Тираж 1000 экз. Зал. л. 6 2886. Цена 2 р. 60 к.

Издательство «Наукова думка», 252601 Киев 4, ул. Репина, 3.

Отпечатано с матриц Головного предприятия республиканского производственного объединения «Подцифрфакція», 252057 Киев, ул. Довженко, 3 в Киевской книжной типографии научной книги 252004, Киев 4, ул. Репина, 4. Зак. 7-168.

1 2603000000 128
М:221(04)-87 433-87

© Издательство «Наукова думка», 1987

Предисловие	6
Глава 1. Электронная структура углерода в γ- и α-железе	7
1.1. Химическая энергия примесей внедрения в переходных металлах . . .	7
1.2. Электронное взаимодействие примеси внедрения и примеси замещения	15
1.3. Электронное взаимодействие пары атомов углерода в γ - и α -железе	17
1.4. Влияние распределения атомов углерода в γ -железе на градиент электрического поля	20
1.5. Экспериментальные данные о межатомной связи в Fe—C аустените . .	24
Глава 2. Распределение углерода в аустените	31
2.1. Модели распределения углерода в аустените и результаты экспериментальных исследований	31
2.2. Влияние никеля на распределение углерода в аустените	39
2.2.1. Корреляция в замещении атомами узлов и междоузлий (39). 2.2.2. Распределение углерода в сплаве с 25 % Ni (42). 2.2.3. Старение Fe—Ni—C аустенита и его влияние на характеристики мартенситного превращения (47). 2.2.4. Влияние углерода на атомное упорядочение в инварном сплаве (51). 2.2.5. Влияние углерода на инварные свойства железоникелевого сплава (61).	
2.3. Распределение углерода в Fe—Mn—C аустените	64
2.4. Взаимодействие атомов углерода и азота с дефектами кристаллического строения аустенита	71
Глава 3. Распределение углерода в структуре мартенсита	75
3.1. Исследование строения свежезакаленного мартенсита методом ЯГР . .	75
3.2. Перераспределение углерода при отпуске мартенсита	84
3.3. Перераспределение легирующих элементов при отпуске мартенсита . .	92
Глава 4. Взаимодействие примесей внедрения с дислокациями в α-железе	97
4.1. Влияние легирующих элементов на связь дислокаций с примесями внедрения в α -железе	97
4.2. Влияние легирования на энергию дефекта упаковки в α -железе . . .	101
4.3. Релаксация Снука—Кестера	104
4.3.1. Обзор экспериментальных данных (104). 4.3.2. Модель релаксации Снука—Кестера (108). 4.3.3. Влияние легирования на релаксацию Снука—Кестера в α -железе (127). 4.3.4. О практическом применении релаксации Снука—Кестера (131).	
Глава 5. Изменения в карбидной фазе при пластической деформации перлитной стали	133
5.1. Роль карбидной фазы в упрочнении перлитной стали	134
5.2. Электронномикроскопическое исследование структуры холоднодеформированной стали	141
5.3. Частичный распад цементита при пластической деформации стали. Экспериментальные доказательства	144

5.4. Термодинамическое обоснование распада цементита. Влияние легирующих элементов	149
5.5. Механизм распада цементита	154
5.6. Распределение углерода в холоднодеформированной стали	160
5.7. Концентрационные и структурные изменения при нагреве холоднодеформированной стали	162
5.7.1. Перераспределение легирующих элементов (163). 5.7.2. Изменения в карбидной фазе (168). 5.7.3. Изменение концентрации углерода в феррите при нагреве холоднодеформированной стали (172).	
Глава 6. Практические приложения эффекта распада цементита	178
6.1. Оптимальное легирование с целью улучшения механических свойств холоднодеформированной стали	178
6.2. Распад цементита и предел упругости холоднодеформированной стали	181
6.3. Распад цементита при испытаниях стали на длительную прочность и оптимальное легирование	186
Список литературы	192

Возрастающие потребности техники в высокопрочных материалах, удовлетворяющих комплексу требований (например, требованиям высоких циклической прочности, релаксационной стойкости, сопротивления коррозионному растрескиванию в агрессивных средах, заданных магнитных свойств и др.), обуславливают необходимость углубления наших представлений о физических процессах, происходящих в стали при фазовых и структурных превращениях, в частности разработки физически обоснованных принципов легирования. Одним из наиболее эффективных путей в данном направлении представляется всестороннее исследование влияния легирующих элементов и внешних воздействий (термическая обработка, пластическая деформация) на распределение в стали углерода, в значительной мере определяющего многообразие ее свойств.

Основная задача настоящей монографии — описать состояние углерода в стали на основе результатов теоретических и экспериментальных исследований и указать некоторые практические приложения управляемого распределения углерода. При этом рассмотрены следующие вопросы: ближнее упорядочение и расслоение твердого раствора по углероду и легирующим элементам с учетом взаимодействия примесь внедрения — примесь замещения; образование комплексов из атомов углерода с атомами легирующих элементов; влияние легирования на взаимодействие атомов с дефектами кристаллического строения; распределение углерода и легирующих элементов между дефектами и твердым раствором; влияние легирования на морфологию и состав карбидной фазы; распределение углерода и легирующих элементов между твердым раствором и карбидной фазой; стабильность карбидной фазы в присутствии дефектов кристаллического строения.

В монографии предпринята попытка получить данные для анализа распределения углерода в стали исходя из электронного взаимодействия железа — углерод, углерод — углерод, легирующий элемент — углерод. Приведенные в гл. 1 результаты расчета энергии парного взаимодействия атомов углерода в различных конфигурациях в γ - и α -железе позволяют оценить возможность существования тех или иных кластеров. Проблема распределения углерода в твердом растворе тесно связана с дискуссионным вопросом о влиянии углерода на межатомную связь, который рассматривается в монографии на основе данных ЯГР спектроскопии.

Экспериментальный материал о распределении углерода в аустените детально изложен в гл. 2. Сопоставление теоретических и экспериментальных данных приводит к выводу о существенно неоднородном распределении атомов углерода под влиянием легирующих элементов. Вследствие этого имеет место термическая нестабильность легированного железоуглеродистого аустенита, проявляющаяся в выделении графита или карбидных фаз при выдержках в промежуточном интервале температур (500—900 °C).

Распределение углерода в α -железе рассмотрено в гл. 3 на примере структуры мартенсита. Обсуждается строение свежезакаленного мартенсита, его старение, приведены данные о концентрационном состоянии феррита и морфологии карбидной фазы.

Существенное внимание уделено концепции частичного распада карбидной фазы под влиянием пластической деформации. На основе детального исследования взаимодействия атомов углерода с дефектами кристаллического строения феррита (гл. 4) дано термодинамическое обоснование распада и предложен его механизм (гл. 5). Систематизированы данные о влиянии легирующих элементов на деформационную стабильность карбидной фазы. Результаты практического применения эффекта распада цементита для улучшения свойств холоднодеформированной стали изложены в гл. 6.

Автор глубоко признателен В. Н. Гридневу за постоянное внимание к работе, полезные советы и замечания, сделанные им при написании этой книги, а также благодарен В. Н. Бугаеву, В. А. Дузь, В. М. Надутову, Б. П. Ситнику, В. А. Татаренко, Ю. Н. Ягодзинскому, за участие в проведении исследований, результаты которых составили основу данной монографии.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА УГЛЕРОДА В γ - И α -ЖЕЛЕЗЕ

Для анализа распределения углерода в сплавах железа необходимо знание величины и знака энергии электронного взаимодействия атомов углерода с другими примесями и с атомами железа. Из-за очевидных теоретических и экспериментальных трудностей электронный обмен в сплавах железо — углерод стал предметом исследования лишь в последние годы. Тем не менее уже имеющиеся результаты теоретических работ позволяют проанализировать закономерности распределения углерода в нелегированном железе и предсказать характер изменения распределения под влиянием легирующих элементов. В настоящей главе представлен обзор основных теоретических результатов по химическому взаимодействию в железоуглеродистых сплавах и предпринята попытка на основе рассмотренных работ оценить энергию взаимодействия углерод — углерод в различных атомных конфигурациях в аустените.

Поскольку при исследовании распределения углерода в качестве основного применен метод ЯГР, с целью физического обоснования интерпретации ЯГР спектров в модели точечных зарядов выполнен теоретический расчет влияния распределения углерода на градиент электрического поля, определяющий квадрупольное расщепление. Приведены также экспериментальные данные о межатомной связи в железоуглеродистом аустените.

1.1. ХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГИЯ ПРИМЕСЕЙ ВНЕДРЕНИЯ В ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ

Для описания электронной структуры переходных металлов исходной является зонная картина d -типа [1—3]. Обычно используются приближение сильной связи и метод линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО). Успешное применение указанного подхода стимулировало его распространение также на проблему примесей и дефектов решетки.

Основные принципы метода ЛКАО состоят в следующем. Решеточный потенциал записывается как сумма атомных потенциалов по узлам i : $V = \sum_i V_i$. V_i центрирован на узле i . Каждое электронное состояние записывается как линейная комбинация атомных d -функций.

Каждому узлу i соответствуют пять d -функций $|im\rangle : d_{z^2}^i, d_{x^2-y^2}^i$ (e_g -функции), $d_{xy}^i, d_{xz}^i, d_{yz}^i$ (t_{2g} -функции). Из матричных элементов $\langle im|V|jm'\rangle$ удерживаются только одно- и двухцентровые интегралы между ближайшими соседями: $\alpha_{im} = \langle im|V|im\rangle$; $\beta_{im}^{jm'} = \langle im|V|jm'\rangle$. Интегралы α определяют сдвиг энергии атомного уровня ϵ_0 , тогда как интегралы β смешивают атомные функции в молекулярные состояния, охватывающие весь кристалл, и определяют ширину d -зоны. Все вычисления в переходных металлах показывают, что ширина d -полосы ω превышает сдвиг s центра полосы относительно атомного уровня: $\omega \simeq 5 \div 10$ эВ, $s \simeq 1 \div 2$ эВ.

Расчеты в приближении сильной связи свидетельствуют о том, что в кубических кристаллах e_g - и t_{2g} - составляющие плотности состояний $n(\epsilon)$ однородно распределены по большей части ширины зоны; только вершина и дно зоны имеют определенный (e_g или t_{2g}) характер [4]. Эта особенность обусловлена тем, что $|\alpha| \ll |\beta|$ и расщепление кристаллическим полем d -полосы на e_g - и t_{2g} -полосы отсутствует.

Отсутствует также ковалентное расщепление d -зоны, поскольку переход от связанного состояния к антисвязанному происходит с бесконечно малым шагом без скачка энергии, поэтому d -зона является металлической. Тем не менее из-за наличия двух подрешеток в ОЦК кристаллах, как показывает расчет [2], зона подразделяется на связанную и антисвязанную. Компоненты плотности $n_{e_g}(\epsilon)$ и $n_{t_{2g}}(\epsilon)$ имеют почти такой же вид, как и полная плотность $n(\epsilon)$, и обе имеют связанный и антисвязанный пики, разделенные минимумом плотности. Общий вид $n(\epsilon)$, большое значение $n(\epsilon_F)$, минимум $n(\epsilon)$ в середине полосы, порядок величины $n(\epsilon)$ и ширины полосы, рассчитанные в методе сильной связи для металлов с ОЦК решеткой, достаточно хорошо согласуются с экспериментом.

В металлах с ГЦК решеткой расчет $n(\epsilon)$ дает характерный острый максимум вблизи вершины d -зоны и несимметричный характер d -полосы. Поскольку расчеты ГЦК структуры сложны и малочисленны, ничего нельзя сказать о разделении d -полосы на t_{2g} - и e_g -части.

Поведение примеси в кристалле зависит от электронной структуры как матрицы, так и примесного атома. Взаимодействие примесного атома с ближайшими к нему атомами кристалла изменяет электронную структуру и зависит от симметрии взаимодействующих орбиталей. Если примесный уровень находится вблизи дна d -полосы, то поскольку, согласно феноменологической модели Гудинафа [5], полоса здесь содержит в основном t_{2g} -состояния, основную роль должно играть взаимодействие t_{2g} -орбиталей с валентными орбиталями примеси *. Если стоять на позициях направленных валентных орбиталей, то примесь внедрения в октаэдрическом междоузлии γ -железа имеет такую геометрию, что следует ожидать сильного перекрытия лишь e_g -орбиталей с валентными p -орбиталями примеси. Из сказанного очевидно, что химическая энергия примеси внедрения должна быть

* См. также: Гудинаф Д. Магнетизм и химическая связь. — М.: Металлургия, 1968. — 326 с.

очень чувствительной к деталям электронной структуры переходного металла, и в настоящее время рассмотрение химического взаимодействия примесей в литературе проводится лишь в грубом приближении.

Теоретическую оценку такого взаимодействия впервые выполнили Эйнштейн и Шриффер [6] для атомов, адсорбированных на поверхности, и затем Масуда и Мори [7, 8], а позже Демангот с соавторами [9—11] распространили ее на атомы внедрения и замещения в твердых растворах. Хотя расчеты Масуды и Мори значительно менее точны, чем более поздние работы других авторов, этим расчетам удобно следовать в изложении принципов вычисления химической энергии взаимодействия дефектов.

Расчет основан на методе функций Грина и приближении сильной связи. Состояние кристалла с примесью внедрения описывается гамильтонианом

$$H = H_0 + H_a + V, \quad (1.1.1)$$

где H_0 — невозмущенный гамильтониан, определяющий энергию и собственные волновые функции d -электронов идеального кристалла; H_a — оператор энергии изолированного примесного атома с уровнем энергии ϵ_a свободного атома. Потенциал V связывает примесный атом внедрения a с ближайшими к нему узлами основной решетки i . Этот потенциал представляет собой оператор обменного прыжка валентного электрона между атомами a и i .

В приближении сильной связи положение центра d -полосы определяется диагональными одноцентровыми матричными элементами оператора H_0 на функциях Ванье $|m_i\rangle$, которые отличны от нуля только на i -м узле, $\epsilon_0 = \langle m_i | H_0 | m_i \rangle$. Ширина d -полосы определяется двухцентровыми интегралами $\beta_{ij} = \langle m_i | H_0 | m_j \rangle$, где i и j нумеруют соседние узлы, $\omega = 12 \beta_{ij}$. Электронная плотность состояний в d -полосе $\rho(\epsilon)$ по определению равна мнимой части функции Грина кристалла, которая представляет собой матрицу оператора $(\epsilon - H - is)^{-1}$ на функциях Ванье

$$\rho(\epsilon) = -\frac{1}{\pi N} \operatorname{Im} \sum_i G_{0ii}(\epsilon) = -\frac{1}{\pi N} \operatorname{Im} \sum_i \left\langle m_i \left| \frac{1}{\epsilon - H - is} \right| m_i \right\rangle. \quad (1.1.2)$$

Если в (1.1.2) оператор H подставляется в виде (1.1.1), то ясно, что присутствие потенциала V изменяет $\rho(\epsilon)$ по сравнению с $\rho(\epsilon)$ для идеального кристалла, когда $H = H_0$. Нетрудно видеть, что это изменение составляет

$$\Delta\rho(\epsilon) = -\frac{1}{\pi N} \operatorname{Im} \sum_i \left\langle m_i \left| \frac{1}{\epsilon - H - is} - \frac{1}{\epsilon - H_0 - is} \right| m_i \right\rangle. \quad (1.1.3)$$

Полное изменение энергии электронов в d -полосе под действием возмущения V находят путем интегрирования по всей полосе:

$$\Delta W_1 = 2 \int_{-\infty}^{\epsilon_F} (\epsilon - \epsilon_F) \Delta\rho(\epsilon) d\epsilon. \quad (1.1.4)$$

Простые математические манипуляции в [6—8] приводят к выражению для изменения энергии

$$\Delta W_1 = -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \text{Im} \ln \det [\hat{1} - \hat{G}_0 \hat{V}] d\epsilon. \quad (1.1.5)$$

Здесь $\hat{1}$ — единичная матрица; $\hat{G}_0$ — функция Грина с $H = H_0$. Записывая в (1.1.5) операторы в матричном виде для заданной конфигурации атома примеси внедрения и его ближайших соседей — атомов основной решетки, можно вычислить ΔW_1 в случае изолированного примесного атома.

Пусть атом углерода находится в октаэдрическом междоузлии γ -железа. Таким образом, интересующий нас кластер состоит из одного атома углерода и шести ближайших атомов железа, и матрица функции Грина имеет размерность 7×7 с диагональными элементами G_0 для атомов железа и G_a — для атома углерода. Недиagonальные матричные элементы функции Грина отличны от нуля только между ближайшими атомами железа, одинаковы и составляют

$$G_1 = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{ij}}}{\epsilon - \epsilon(\mathbf{k}) - i\delta}, \quad (1.1.6)$$

где $\mathbf{R}_{ij}$ — радиус-вектор между соседними узлами; $\epsilon(\mathbf{k})$ — закон дисперсии для идеального кристалла, $\epsilon(k) = \epsilon_0 + \omega/6 (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$.

Функция Грина для атома примеси имеет вид

$$G_a = \frac{1}{\epsilon - \epsilon_a - i\delta}. \quad (1.1.7)$$

Здесь ϵ_a — уровень энергии атома примеси относительно центра d -полосы. Для грубой оценки ϵ_a в [8] используется формула для вычисления энергии свободных атомов:

$$\begin{aligned} \epsilon_a &= \epsilon_C - \epsilon_{Fe}, \\ \epsilon_C &= I_C (1 - \langle n_a \rangle_C) + A_C \langle n_a \rangle_C, \\ \epsilon_{Fe} &= I_{Fe} (1 - \langle n_a \rangle_{Fe}) \leftarrow A_{Fe} \langle n_a \rangle_{Fe}, \end{aligned}$$

где I — энергия ионизации одного валентного электрона атома примеси или железа; A — энергия сродства к электрону; $\langle n_a \rangle$ — плотность заполнения валентных состояний примеси. Для атома углерода $\epsilon_C \simeq 2$ эВ, т. е. атомный уровень углерода лежит вблизи дна d -полосы в α -железе (если считать, что ширина d -полосы $\omega_d \simeq 6$ эВ) и ниже дна d -полосы в γ -железе, согласно расчетам плотности состояний для γ -Fe [9]. Матрица потенциала возмущения 7×7 имеет недиагональные матричные элементы V_{ia} , отличные от нуля только в одном столбце и одной строке, относящихся к атому примеси. Все V_{ia} одинаковы.

Для построения матрицы $\|\hat{1} - \hat{G}_0 \hat{V}\|$ нужно перемножить матрицы $\|G_{mn}\|$ и $\|V_{mn}\|$ и результат вычесть из единичной матрицы $\|1 \cdot \delta_{ij}\|$. После этого следует вычислить детерминант получившейся

матрицы. В результате изменение энергии электронного газа в присутствии одиночного атома примеси для γ -железа составляет

$$\Delta W_{1\gamma} = -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \text{Im} \ln \left[1 - 6 \frac{V_{a1}^2 (G_0 + 4 \text{Re } G_1)}{\varepsilon - \varepsilon_a - is} \right] d\varepsilon, \quad (1.1.8)$$

для α -железа

$$\Delta W_{1\alpha} = -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \text{Im} \ln \left[1 - 2 \frac{V_{a1}^2 (G_0 + G_1)}{\varepsilon - \varepsilon_a - is} \right] d\varepsilon, \quad (1.1.9)$$

поскольку атом углерода, помещенный в октаэдрическое междоузлие в α -железе, имеет два ближайших соседа.

Из (1.1.8) и (1.1.9) следует, что атом примеси в γ -железе связывается сильнее, чем в α -железе.

При получении (1.1.8) и (1.1.9) было использовано однозонное приближение, т. е. d -полосу рассматривали жесткой, sp -полосу не учитывали и sd -смешиванием пренебрегали.

Для выполнения конкретных расчетов по (1.1.8) и (1.1.9) необходимо оценить возмущающий потенциал. Масуда и Мори [7] оценили интеграл $V_{a1} = \langle a | V(r) | 1 \rangle$, где потенциал $V(r)$ равен экранированному кулоновскому потенциалу нейтрального примесного атома,

$$V(r) = Z^* e^2 \exp(-qr)/r. \quad (1.1.10)$$

Здесь Z^* — эффективный заряд примесного атома; q — константа экранирования в модели Томаса — Ферми.

Волновые функции для расчета матричного элемента взяты в виде осцилляторных функций гауссовой формы:

$$\varphi_n(r) = \left(\frac{2\alpha_n}{\pi} \right)^{3/4} \exp(-\alpha_n |\vec{r} - \vec{R}|^2), \quad n = a, i. \quad (1.1.11)$$

Очевидно, что в таком грубом подходе игнорируются детали электронной структуры как примеси, так и основной решетки. Поэтому вычисление V_{a1} в [7] является лишь оценкой потенциала взаимодействия по порядку величины.

В более поздних работах [9—11, 13] потенциал взаимодействия примеси внедрения с основной решеткой записывается уже с учетом характера валентных орбиталей атомов примеси и матрицы:

$$\hat{V} = \sum_i |d, i\rangle \beta_{i0}^a \langle 0| + \sum_i |0\rangle \beta_{0i}^d \langle d, i| \quad (1.1.12)$$

Здесь $|d, i\rangle$ — волновые функции i -го атома переходного металла; $|0\rangle$ — волновая функция валентного электрона примеси. Интегралы переноса β_{i0}^a в двухцентровом приближении связываются с волновыми функциями p, d_1 и p, d_2 , где 1 и 2 обозначают ближайших и следующих ближайших соседей, p относится к p -орбиталям примеси, а d — к орбиталям переходного металла. Учитывалась также симметрия орбиталей. Для α -железа отличными от нуля являются интегралы переноса только между p_z - и d_{z^2} -орбиталями для ближайших соседей, $V(p, d1)$, а для вторых ближайших соседей отличны от нуля $V(p_x,$

$d_{xy}2)$, $V(p_y, d_{xy}2)$, $V(p_x, d_{z^2}2)$ и $V(p_y, d_{z^2}2)$, причем

$$|V(p_x, d_{xy}2)| = |V(p_y, d_{xy}2)| = \sqrt{\frac{3}{8}} V(p, d2),$$

$$|V(p_x, d_{z^2}2)| = |V(p_y, d_{z^2}2)| = \sqrt{\frac{1}{8}} V(p, d2), \quad (1.1.13)$$

$$V(p, d2) \simeq \frac{1}{2} V(p, d1).$$

Согласно [11], $V(p, d1) \simeq 0,03$ ат. ед. = 0,816 эВ. Это значение несколько меньше указанного в [7], где в единицах $1/6\omega d = 2T$ получено $V/2T \simeq 1 \div 2$ (для α -железа $2T \simeq 1$ эВ). Таким образом, обе оценки дают значение потенциала взаимодействия примерно 1 эВ. Заметим также, что (1.1.13) соответствует предположению о том, что в α -железе между ближайшими атомами железа перекрываются валентные орбитали t_{2g} , а вдоль направления $[100]_\alpha$ — e_g -орбитали.

В γ -железе перекрытие примесных орбиталей с орбиталями шести ближайших соседей приводит к шести одинаковым потенциалам взаимодействия типа $V(p, d1)$.

Интегралы переноса β_{i0} , вообще говоря, включают неметаллические $2s$ -, $2p$ -орбитали и орбитали атомов железа $3d$ и $4sp$. Однако во всех обсуждаемых работах [9—11, 13] учитывается гибридизация только d -полосы с примесными p -орбиталями; s -орбиталями примеси пренебрегают потому, что их уровень энергии лежит значительно ниже уровня Ферми. Гибридизацией примесных p -орбиталей с основными sp -орбиталями также пренебрегают по двум причинам: 1) хотя интегралы перекрытия $|0, p\rangle$ и $|i, sp\rangle$ велики, плотность sp -состояний на уровне Ферми очень мала, так что основная часть экранирующего заряда на примеси создается d -электронами; 2) измерения намагниченности [13] указывает на важность d -экранирования.

В [13] и более ранних работах (например, [14]) показано, что в мартенситной фазе магнитное возмущение вокруг каждого атома углерода распространяется далеко от примеси. Это побудило авторов [10, 11] ввести расширенный примесный потенциал

$$V = V^\lambda + V_d^\lambda,$$

где V^λ тот же, что и в (1.1.12), а

$$V_d^\lambda = \sum_i |i, d_m, \sigma\rangle V_i^\sigma \langle i, d_m, \sigma|; \quad (1.1.14)$$

V_i^σ — возмущающий потенциал на узле i , ближайшем к атому углерода, порожденный присутствием примеси. Значение этого потенциала вычисляется в самосогласованной процедуре расчета изменения магнитного момента $d\mu/dc$ на атом углерода, переноса заряда с учетом правила сумм Фриделя и энергии виртуальных связанных состояний. Без учета (1.1.14) вычисление изменения магнитного момента на атом примеси приводит к тому, что в α -железе $d\mu/dc \simeq -1$, тогда как, согласно опыту [13], $(d\mu/dc)_{\text{эсп}} \simeq 2$. Учет (1.1.14) дает правильный знак $d\mu/dc$, но удовлетворительное значение не получено.

Наилучший расчет электронной структуры sp -примеси внедрения в переходном металле с ОЦК решеткой выполнен в [10] с учетом симметрии металлических состояний. Структура d -полосы ОЦК металла (матричные элементы функции Грина для различных d -состояний) рассчитана в [15]. Для углерода в α -железе получено значение переноса заряда от атома углерода к двум ближайшим и четырем следующим соседним атомам железа, равное 0,4—0,5 электрона.

Для γ -железа соответствующий расчет переноса электронов осложнен отсутствием удовлетворительных данных о функции Грина $G_0(\epsilon)$, определяющей кривую плотности состояний, так как d -полоса в этом случае имеет более сложную структуру. Она асимметрична и в расчетах в приближении сильной связи с учетом только ближайших соседей имеет расходимости [9]. Вычисленная в [9] мнимая часть функции Грина для ЦК решетки имеет мало общего с кривыми плотности состояний, полученными в [16] более реалистичным эмпирическим путем.

Оценим перенос заряда от атома углерода к атомам железа в γ -железе, пользуясь методикой расчета [7].

Согласно правилу сумм Фриделя, полный экранирующий заряд примеси равен сумме всех фазовых сдвигов состояний электронного газа:

$$Z = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \delta\rho(\epsilon) d\epsilon = -\frac{1}{\pi} \{ \arg [\epsilon_F - \epsilon_a - 6V_{1a}^2 (G_0 + 4G_1)] - \pi \}. \quad (1.1.15)$$

С другой стороны, полное число электронов на спин, приходящееся на атом углерода, определяется через функцию Грина примесного атома, измененную из-за взаимодействия с соседями:

$$\langle n_a \rangle = \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} G_a(\epsilon) d\epsilon = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \operatorname{Im} \left[\frac{1}{\epsilon - \epsilon_a - 6V_{1a}^2 (G_0 + 4G_1) - is} \right] d\epsilon \quad (1.1.16)$$

Величина $Z - \langle n_a \rangle$ представляет собой заряд, перенесенный с атома углерода на ближайших соседей.

Разности (1.1.15) и (1.1.16) вычислим при $\epsilon_F = 0,7$ эВ, $\epsilon_a = -2$ эВ для углерода в железе, пользуясь таблицами $G_0(\epsilon)$ и $G_1(\epsilon)$, полученными с помощью кривой плотности состояний для γ -железа из [16]. В результате $Z - \langle n_a \rangle \simeq 0,79$ электрона, т. е. атом углерода отдает на каждый атом железа по 0,13 электрона. Строго говоря, в (1.1.16) ϵ_a не должна равняться «затравочной» величине энергии примесного уровня -2 эВ, так как вследствие взаимодействия с атомами железа положение примесного уровня сдвигается. Новое значение ϵ_a должно находиться самосогласованным расчетом:

$$\epsilon_a' = \epsilon_a + \sum_i \langle a | V_i | a \rangle - U_{pp} (Z - \langle n_a \rangle) - I_{pp} \langle n_a \rangle. \quad (1.1.17)$$

Здесь $\epsilon_a = -2$ эВ; $\langle a | V_i | a \rangle$ — энергия примесного электрона в потенциале решетки железа; I_{pp} — обменная энергия p -электронов; U_{pp} — кулоновское отталкивание p -электронов. Совместное решение

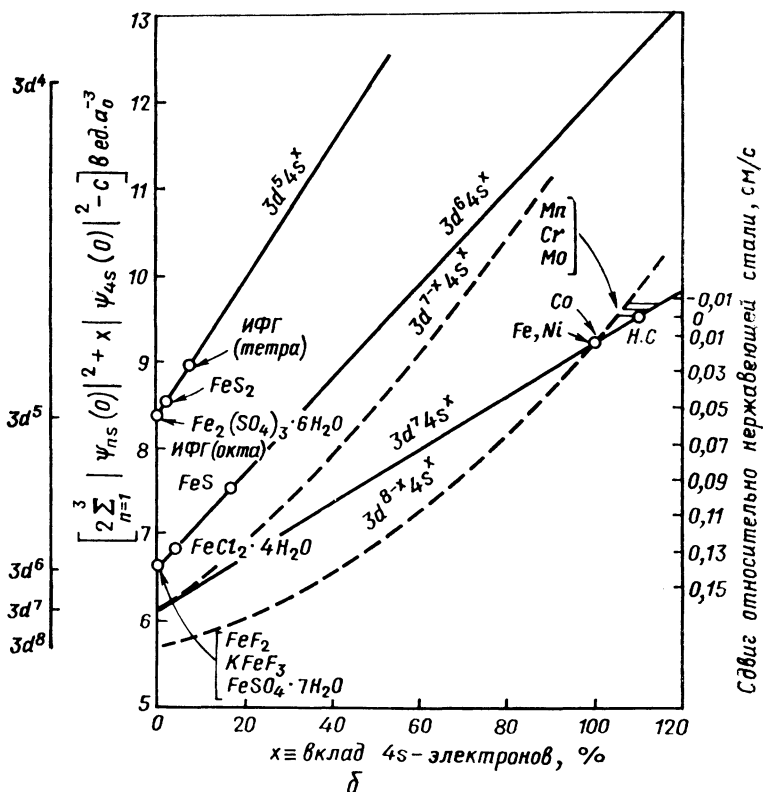
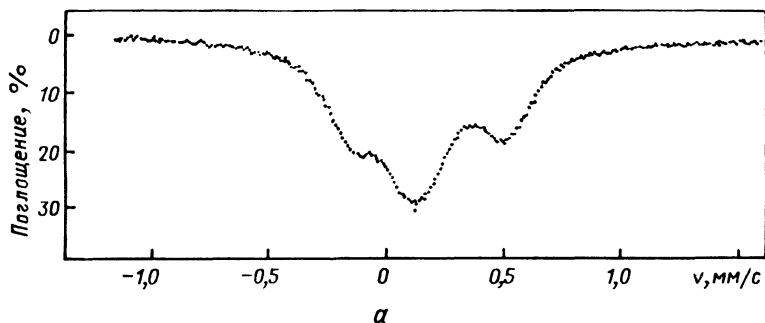


Рис. 1. ЯГР спектр аустенита сплава Fe — 1,8 мас. % C (а) и интерпретация изомерного сдвига на ядрах Fe^{57} согласно [20] (б).

(1.1.15), (1.1.17) и (1.1.16) должно дать самосогласованные значения Z , $\langle n_u \rangle$ и ϵ_a .

Сравним расчетное значение переноса электронов от атома углерода к атомам железа с литературными данными о заряде иона углерода в аустените, полученными в исследованиях электропереноса. Приводимые в литературе значения эффективного заряда углерода

колеблются между $+0,5$ и $+16$ (см., например, [17, 18]). Такой разброс результатов вызван тем, что в электропереносе помимо ионов углерода принимают участие электроны, дырки, комплексы углерод — вакансии и т. д. В связи с этим значение эффективного заряда углерода зависит от плотности применяемого тока. Накаджима и Хирано [19] получили значение истинного заряда иона углерода в аустените $+1,5$ путем экстраполяции значений эффективного заряда на нулевое изменение электросопротивления при плотности тока выше 500 А/см^2 . Однако анализ экспериментальных данных [19] свидетельствует о невысокой точности экстраполяции (не лучше ± 1 электрон). Таким образом, можно полагать, что полученное расчетное значение истинного заряда иона углерода в аустените, несмотря на применение грубого приближения [7], находится в пределах разброса экспериментального значения [19].

ЯГР спектры железоуглеродистого аустенита также позволяют качественно проанализировать величину переноса заряда от углерода к железу в железоуглеродистом аустените. На рис. 1, а представлен спектр Fe — C аустенита. Центральная линия в спектре принадлежит атомам железа Fe_0 , в ближайшем окружении которых нет атомов углерода; дублет — атомам железа Fe_C , имеющим в качестве ближайших соседей атомы углерода. Изомерный сдвиг дублета относительно центральной компоненты равен $+0,05 \text{ мм/с}$. Уолкер и др. [20] (рис. 1, б) дали интерпретацию изомерного сдвига на ядрах Fe^{57} , в соответствии с которой наблюдаемый положительный изомерный сдвиг может быть вызван либо уменьшением числа $4s$ -электронов, либо заполнением $3d$ -полосы. В принципе можно представить уменьшение числа $4s$ -электронов как результат их гибридизации с $2p$ -электронами углерода и тенденции к образованию устойчивой sp^3 -конфигурации, вследствие чего часть s -электронов примет p -образный характер, что приведет к уменьшению плотности s -электронов на ядре. Однако более соответствующим общепринятым представлениям о заполнении электронами металлоидов d -полосы в переходных металлах, по-видимому, является предположение о переносе части $2p$ -электронов углерода в $3d$ -полосу железа. Из рис. 1, б нельзя количественно оценить данную ситуацию, однако видно, что значение расчетного числа переноса заряда $0,13$ электрона на атом железа качественно отвечает небольшому положительному изменению изомерного сдвига.

1.2. ЭЛЕКТРОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИМЕСИ ВНЕДРЕНИЯ И ПРИМЕСИ ЗАМЕЩЕНИЯ

Известно, что переходные металлы $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mo}, \text{V}, \text{Ti}$, образующие с железом твердые растворы замещения, по-разному влияют на растворимость sp -примесей внедрения (см., например, [21]). Результаты измерения термодинамической активности углерода в тройных сплавах Fe — M — C, которые рассмотрены в гл. 2, свидетельствуют о том, что энергия взаимодействия между M- и sp -примесью значительна и ее определение представляет большой интерес.

Изменение электронной энергии, обусловленное примесью замещения, вычисляется аналогично изложенному в § 1.1 с тем, однако, отличием, что матрица потенциала возмущения в случае примеси замещения имеет диагональный матричный элемент [7, 8]. Хотя более точный расчет в приближении когерентного потенциала рассеяния выполнен в [9], остановимся на простой для физического понимания схеме расчета [7, 8]. Основные выводы работ [7, 8] и [9] совпадают.

Итак, при наличии атома примеси замещения в ближайшем окружении примесного атома внедрения, находящегося в октаэдрическом междоузлии, матрица потенциала возмущения содержит не только недиагональные матричные элементы оператора химического обмена V_{ia} между примесью внедрения a и ближайшими к нему атомами железа i , но также диагональный матричный элемент на функциях узла решетки с атомом замещения.

Изолированный атом внедрения вносит изменение в электронную энергию $\Delta W(a)$, изолированный атом замещения вносит изменение энергии $\Delta W(s)$, которое вычисляется по формуле (1.1.5). В то же время электронная энергия для конфигурации атомов, содержащей атом внедрения и ближайший к нему узел, занятый атомом замещения, $\Delta W(a + s)$, вычисленная по формуле (1.1.5), не должна совпадать с величиной $\Delta W(a) + \Delta W(s)$. Разница $\Delta W_{as} = \Delta W(a + s) - \Delta W(a) - \Delta W(s)$ является энергией химического взаимодействия атома внедрения и атома замещения. Если $\Delta W_{as} < 0$, то атом замещения понижает энергию атома внедрения и повышает растворимость. Согласно [7, 8], в ОЦК решетке

$$\Delta W_{as} = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \text{Im} \frac{4V_{1a}^2 V_0 G_{1s}^2 G_a}{(1 - G_0 V_0)(1 - 2V_{a1}^2 G_a (G_0 + G_1))} d\epsilon. \quad (1.2.1)$$

Здесь V_0 — потенциал возмущения, вносимый атомом замещения; $G_{1s}(\epsilon)$ — матричный элемент функции Грина на узельных функциях узла основного атома $|1\rangle$ и замещенного узла $|s\rangle$; остальные обозначения приведены выше. Аналогично для ГЦК решетки

$$\Delta W_{as} = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \text{Im} \frac{4V_{1a}^2 V_0 G_{1s} (G_{1s} + 4G_1) G_a}{(1 - G_0 V_0)(1 - 6V_{1a}^2 G_a (G_0 + 5G_1))} d\epsilon. \quad (1.2.2)$$

Как видим из выражения (1.2.1), в сплавах железа с ОЦК решеткой ΔW_{as} линейно зависит от потенциала возмущения V_0 , обусловленного атомом замещения. Следовательно, знак энергии взаимодействия, определяющий притяжение или отталкивание атомов, совпадает со знаком потенциала V_0 . Согласно [7, 8], величина V_0 определяется полным экранирующим зарядом на спин ΔZ , так что для Cr, Mn, Co, Ni V_0 соответственно пропорционален $\Delta Z = -\frac{2}{10}, \frac{1}{10}$, $\frac{1}{10}, \frac{2}{10}$ и равен 0,6448 (Cr); 0,2237 (Mn); -0,4039 (Co); -1,0661 (Ni). Результаты вычислений Масуды и Мори согласуются с характером взаимодействия примесь замещения — примесь внедрения в α -железе,

определяемым по влиянию легирования на термодинамическую активность углерода (см., например, [22]).

Однако для сплавов с ГЦК решеткой вывод о совпадении знака взаимодействия ΔW_{as} со знаком V_0 (формула (1.2.2)) можно сделать только в том случае, если $|G_{1s}| > |4G_1|$, т. е. интеграл электронного переноса между атомом железа и атомом примеси замещения больше, чем между атомами железа. Обширный экспериментальный материал (см. гл. 2) для γ -железа также подтверждает соответствие знака ΔW_{as} и V_0 , а это означает, что данное условие выполняется.

1.3. ЭЛЕКТРОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПАРЫ АТОМОВ УГЛЕРОДА В γ - И α -ЖЕЛЕЗЕ

Расположение атомов внедрения в кристалле подчиняется закону случайного распределения лишь при очень малых концентрациях, пока отдельные примесные атомы не начнут взаимодействовать. Обычно рассматривается лишь упругое взаимодействие атомов примеси, однако из изложенного выше следует, что химическая связь в паре примесных атомов через электронный газ также может быть немаловажной. Если энергия электронного газа вблизи примеси понижается, причем это понижение вблизи пары примесных атомов больше, чем суммарное понижение энергии от двух одиночных атомов, то взаимодействие двух атомов примеси будет притягивающим.

Рассмотрим межузельный атом примеси в ГЦК решетке, соседствующий с другим примесным атомом в первой или во второй координационной сфере по междоузлиям (рис. 2). Позицию рис. 2, б будем называть 90° -ной, позицию рис. 2, в — 180° -ной, или гангельной. Для обеих позиций следует рассматривать кластер, включающий два атома примеси и их ближайших соседей, что составляет 12 атомов в 90° -ной и 13 атомов в гангельной позиции. Матрицы функции Грина и потенциала имеют размерности соответственно (12×12) и (13×13) . Среди недиагональных матричных элементов возмущающего потенциала допускается перенос электрона между двумя примесными атомами в 90° -ной позиции, тогда как в гангельной позиции такого переноса нет. Энергия взаимодействия примесных атомов вычисляется аналогично § 1.2 как разность между изменением электронной энергии d -полосы, вносимым парной конфигурацией, и суммарным изменением $2\Delta W_1$ от двух изолированных атомов:

$$\Delta W_2(90^\circ) = \Delta W_{1,2}(90^\circ) - 2\Delta W_1,$$

$$\Delta W_2(180^\circ) = \Delta W_{1,2}(180^\circ) - 2\Delta W_1. \quad (1.3.1)$$

Взаимодействие валентных электронов примеси с d -полосой приводит к появлению связанных состояний ниже и выше границ d -полосы. Связанные состояния выше края d -полосы не вносят вклад в энергию взаимодействия, поскольку лежат выше уровня Ферми, тогда как связанные состояния ниже дна d -полосы могут существенно изменить плотность состояний в d -полосе и на уровне Ферми. Значения энергий связанных состояний, как показано в [6, 7], находятся из условий равенства нулю реальной части подынтегрального выражения при подстановке (1.1.5) в (1.3.1) и последующем вычислении детерминантов матриц.

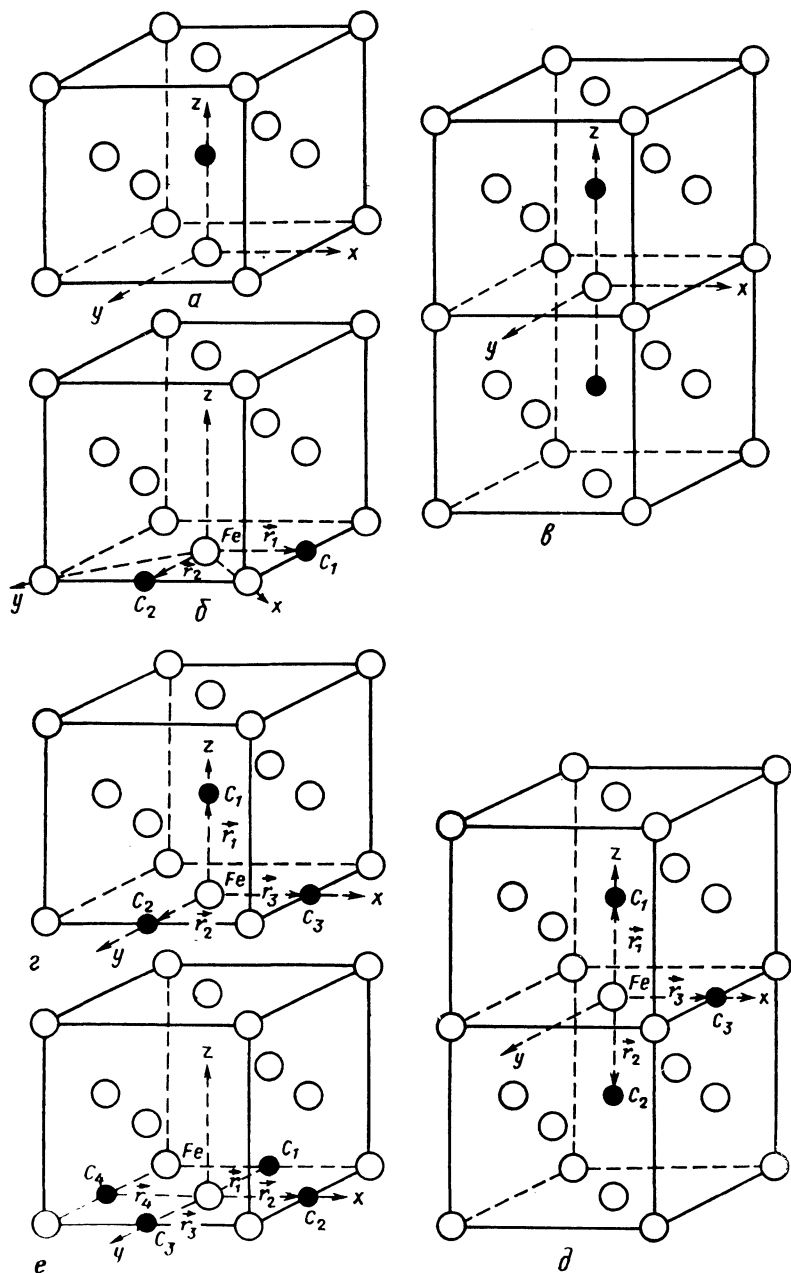


Рис. 2. Различные возможные конфигурации в ГЦК решетке аустенита:

a — один атом С в октаэдрическом междоузлии; *b* — два атома С в соседних междоузлиях; *c* — два атома С в «цепной» конфигурации; *d* — три атома С на осях x , y , z ; *e* — четыре атома С в плоскости xy .

Вклад связанного состояния в энергию (1.3.1) равен $2(\epsilon_{\text{св}} - \epsilon_d)$, где ϵ_d — энергия дна d -полосы.

Если связанные состояния имеют место, то уравнения для определения $\epsilon_{\text{св}}$ довольно простые. Так, для $\Delta W_2(90^\circ)$ в ГЦК решетке уравнения для $\epsilon_{\text{св}}$ имеют вид

$$\begin{aligned}\epsilon - \epsilon_a - 6V_{1a}^2 \operatorname{Re} G_0(\epsilon) &= 0, \\ \epsilon - \epsilon_a - 2V_{1a}^2 \operatorname{Re} G_0(\epsilon) &= 0, \\ \epsilon - \epsilon_a - 4V_{1a}^2 \operatorname{Re} G_0(\epsilon) &= 0.\end{aligned}\quad (1.3.2)$$

Для ϵ ниже дна зоны $\operatorname{Re} G_0(\epsilon) = 1/\epsilon$. В случае большого потенциала взаимодействия V_{1a} легко видеть из (1.3.2), что имеются три связанных уровня $\epsilon_{1\text{св}} \simeq -\sqrt{6} V_{1a}$, $\epsilon_{2\text{св}} \simeq -\sqrt{2} V_{1a}$ и $\epsilon_{3\text{св}} \simeq -2V_{1a}$. Вклад в энергию взаимодействия от трех связанных состояний, согласно [7], равен $2[\epsilon_{1\text{св}} - \epsilon_0 + \epsilon_{2\text{св}} - \epsilon_0 - 2(\epsilon_{3\text{св}} - \epsilon_0)] = 0,3V_{1a}$.

Кроме вклада виртуальных связанных состояний, имеется интегральный вклад от изменения энергии в d -полосе в области энергий (ϵ_d , ϵ_F) от дна полосы до уровня Ферми. Расчет для углерода в ГЦК решетке железа дает значение интегрального вклада в случае 90° -ной пары, равное $-0,15$ эВ.

Таким образом, считая $V_{1a} \sim 1$ эВ, получаем

$$\Delta W_2(90^\circ) \simeq 0,15 \text{ эВ}.\quad (1.3.3)$$

В гантельной паре в ГЦК решетке железа виртуальные связанные состояния не образуются, а численный расчет интегрального вклада от состояний внутри d -полосы дает значение

$$\Delta W_2(180^\circ) \simeq 0,4 \text{ эВ}\quad (1.3.4)$$

Сравнение (1.3.3) с (1.3.4) указывает на более сильное отталкивание атомов в гантельной паре в ГЦК решетке железа.

В ОЦК решетке железа атомный уровень углерода ϵ_a в отличие от ГЦК решетки находится выше дна d -полосы на величину энергии ($\epsilon_a - \epsilon_d$), превышающую потенциал взаимодействия V_{1a} , так что для углерода в α -железе нет связанных состояний ниже дна полосы и вклад в энергию взаимодействия определяется только интегралом по области энергий (ϵ_0 , ϵ_F). В этом случае расчет [7] показывает, что знак и величина энергии взаимодействия пары примесных атомов сильно зависят от положения уровня Ферми ϵ_F и слабее — от ϵ_a . Для $\epsilon_F \simeq 0,7$ эВ в α -железе, согласно расчетам [7], $\Delta W_2 > 0$, причем $\Delta W_2 \times (180^\circ) > \Delta W_2(90^\circ)$, т. е. отталкивание атомов в гантельной паре сильнее, чем в 90° -ной. Для атомов углерода в первой и третьей координационных сферах, по данным [7], наблюдается слабое притяжение. Максимальная энергия химического взаимодействия примесных атомов в переходных металлах в [7] указывается равной $\sim 0,3$ эВ.

Энергию химического взаимодействия пары атомов углерода в α -железе, расположенных в различных октаэдрических междоузлиях, рассчитывали также Демангот, Готье и Парлеба [11]. Они получили слабое притяжение для всех пар, за исключением гантельной. Этот расчет следует признать более реалистичным, поскольку ими учитывалась симметрия волновых функций и рассматривались атомы железа, расположенные в первой и второй координационных сферах.

1.4. ВЛИЯНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМОВ УГЛЕРОДА В γ -ЖЕЛЕЗЕ НА ГРАДИЕНТ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Мессбауэровские спектры железоуглеродистого аустенита характеризуются наличием дублета с квадрупольным расщеплением $2\varepsilon_d = 0,64$ мм/с, обусловленным локальными отклонениями симметрии решетки от кубической в ближайшем окружении атомов Fe_c [23, 24]. Легирование не вносит принципиальных изменений в ЯГР спектр аустенита [25—27], и лишь в Fe—Al—C аустените наблюдается дополнительный дублет с $2\varepsilon_d \approx 1,3$ мм/с.

Отсутствие в литературе сколько-нибудь приемлемого анализа влияния углерода на градиент электрического поля (ГЭП) в γ -железе затрудняет интерпретацию спектров железоуглеродистого аустенита. Имеются лишь отдельные, физические необоснованные утверждения о том, в частности, что в 90° -ной конфигурации исчезает аксиальная симметрия ГЭП, и параметр асимметрии для данного случая $\eta = -1$ [23]. В работе Каплоу и де Кристофаро [28] принимается, что для 180° -ной конфигурации ГЭП равен нулю, следовательно, атомы железа в сверхструктуре Fe₄C должны давать вклад в центральную линию ЯГР спектра аустенита. Однако, по данным [29], значение $2\varepsilon_d$ для атомов железа в К-фазе Fe₃AlC, находящихся в 180° -ной конфигурации, примерно в два раза превышает расщепление линий дублета для атомов железа с одним атомом углерода в ближайшем окружении.

Расчет влияния различного окружения атома железа атомами примеси внедрения в ГЦК решетке на квадрупольное взаимодействие выполнен в [30].

Зависимость квадрупольного расщепления $2\varepsilon = \frac{1}{2} e^2 q Q (1 + \eta^2)^{1/2}$ от ближайшего окружения определяется изменением ГЭП q и параметром асимметрии $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$, где V_{xx} , V_{yy} , V_{zz} — диагональные элементы тензора ГЭП.

Изложенный ниже анализ основан на результатах теоретических работ [31—33]. Вклад в ГЭП на ядре рассматриваемого атома дают соседние ионы и собственные валентные электроны. Валентные электроны атома железа поляризуются электрическим полем от окружающих ионов, и, как следствие, вклад от ионов решетки усиливается или ослабляется:

$$q_{\text{реш}} = q_{\text{реш}}^0 (1 - \gamma), \quad (1.4.1)$$

где γ — фактор Стернхеймера, знак и величина которого определяются тем, как деформировано облако валентных электронов. Если форма и размеры облака не изменяются и имеет место лишь перераспределение валентных электронов, $\gamma > 0$, и градиент электрического поля экранируется. Изменение формы облака приводит к усилению ГЭП, $\gamma < 0$, и называется антиэкранирующим фактором. Фактор Стернхеймера определяется свойствами атома железа и не зависит от распределения окружающих ионов.

ГЭП от собственных валентных электронов определяется несколькими факторами $q_{\text{вал}} = q^0 + q' + q''$. Вклад q^0 создается валентными

электронами в отсутствие атома примеси и равен нулю для кубической решетки. Наличие в ближайшем окружении атомов примеси искажает решетку, вызывает неоднородное пространственное распределение заряда, вследствие чего валентные электроны перераспределяются между уровнями вблизи поверхности Ферми, обуславливая появление ГЭП q' . Если i — номер волновой функции валентного электрона, то

$$q'_i = -2\Delta n_i \langle r^{-3} P_2^0(\cos \Theta) \rangle_i, \quad (1.4.2)$$

где Δn_i — изменение плотности валентных электронов в i -м состоянии, вызванное внешним полем решетки; $\langle r^{-3} P_2^0(\cos \Theta) \rangle_i$ — вторая производная потенциала электрического поля валентных электронов в i -м состоянии; Δn_i вычисляется по формуле

$$\Delta n_i = q_{\text{реш}}^0 e^2 \rho(\epsilon_F) f_i \langle r^2 P_2^0(\cos \Theta) \rangle_i; \quad (1.4.3)$$

f_i — невозмущенная плотность валентных электронов в i -м состоянии; $\rho(\epsilon_F)$ — плотность состояний на уровне Ферми; $\langle r^2 P_2^0(\cos \Theta) \rangle_i$ — квадрупольный момент электронного облака в i -м состоянии.

Объединяя (1.4.2) и (1.4.3) и суммируя по i , получаем $q' = -q_{\text{реш}}^0 \Phi$. Множитель Φ зависит от внутренних свойств валентных электронов и не зависит от окружения атома железа. Асимметрия внешнего кристаллического поля вызывает также радиальное искажение блоховских функций валентных электронов, сопровождаемое появлением ГЭП $q'' = q_{\text{реш}}^0 \Phi_1$, где Φ_1 — фактор, зависящий от невозмущенной плотности электронов проводимости на атоме железа и не зависящий от окружения.

Суммарный ГЭП $q_{\text{вал}} = q' + q''$ вызывает поляризацию сферически симметричной оболочки ионного остова, которая экранирует ГЭП валентных электронов на ядре с фактором экранирования R :

$$q_{\text{вал}} = (q' + q'')(1 - R) = q_{\text{реш}}^0 (\Phi_1 - \Phi)(1 - R). \quad (1.4.4)$$

Используя (1.4.1) и (1.4.4), результирующий ГЭП q на ядре железа можно выразить через ГЭП $q_{\text{реш}}^0$:

$$q = q_{\text{реш}}^0 (1 - \gamma) + q_{\text{реш}}^0 (\Phi_1 - \Phi) 1 - R. \quad (1.4.5)$$

Таким образом, чтобы оценить относительное изменение ГЭП на ядре при изменении распределения примеси в ближайшем окружении атома железа, не требуется детальное знание электронной структуры атома железа, так как с учетом всех вкладов результирующей ГЭП изменяется пропорционально $q_{\text{реш}}^0$.

Поскольку нас интересует не точное значение ГЭП q , а характер его изменения с изменением ближайшего окружения, достаточно вычислить $q_{\text{реш}}^0$ в приближении точечных зарядов. Тогда диагональные элементы тензора ГЭП будут

$$V_{xx} = \sum_i Z_{C_i} \frac{3x_i^2 - r_i^2}{r_i^5}, \quad V_{yy} = \sum_i Z_{C_i} \frac{3y_i^2 - r_i^2}{r_i^5}, \\ V_{zz} = \sum_i Z_{C_i} \frac{3z_i^2 - r_i^2}{r_i^5},$$

где Z_{C_i} — заряд примесных атомов внедрения; x_i, y_i, z_i — их координаты в системе координат, связанной с главными осями тензора ГЭП; r_i — модули радиус-векторов.

Для аксиально симметричного ГЭП ($\eta = 0$)

$$q_{\text{реш}}^0 = V_{zz} = \sum_i Z_{C_i} \frac{3z_i^2 - r_i^2}{r_i^5}, \quad (1.4.6)$$

в случае асимметрии ($\eta \neq 0$)

$$\eta q_{\text{реш}}^0 = V_{xx} - V_{yy} = \sum_i Z_{C_i} \frac{3x_i^2 - 3y_i^2}{r_i^5}, \quad (1.4.6')$$

где Z_{C_i} — заряд иона углерода.

Рассмотрим три атомные конфигурации, представленные на рис. 2: один атом углерода в ближайшем окружении атома железа, два атома углерода C_1 и C_2 в соседних междоузлиях (пары атомов углерода) и «гантельное» расположение двух атомов углерода C_1 и C_2 , соответствующее ближайшему окружению атомов железа в центрах граней сверхструктуры Fe_4C . Главные оси выбраны с соблюдением двух условий: а) ось z является осью симметрии наивысшего порядка в точечной группе симметрии рассматриваемой системы; б) $V_{zz} > V_{xx}, V_{yy}$.

При наличии одного атома углерода в ближайшем окружении атома железа (см. рис. 2, а) $\eta = 0$ и, согласно (1.4.6),

$$q_{\text{реш}}^0 = \frac{2Z_C}{r^3}, \quad (1.4.7)$$

поскольку $z = r$.

Если два атома углерода располагаются в соседних междоузлиях, то ось аксиальной симметрии перпендикулярна плоскости $C_1 - \text{Fe} - C_2$ (см. рис. 2, б). Выбрав оси x и y , как изображено на рисунке, легко показать преобразованиями симметрии, что недиагональные элементы тензора ГЭП $\partial V / \partial x_i \partial y_j$ ($i \neq j$) равны нулю (зеркальное отражение от плоскости zx , не изменяя кристалла, переводит y в $-y$; следовательно, $V_{xy} = -V_{x(-y)} = 0$, $V_{yz} = -V_{(-y)z} = 0$; отражение от плоскости xy меняет z на $-z$, а значит, $V_{xz} = -V_{x(-z)} = 0$). Для диагональных элементов аналогичным образом получаем $V_{xx} = V_{yy} = Z_C/r^3$ и $\eta = 0$. Так как $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$, используя (1.4.6), для данной конфигурации получаем

$$q_{\text{реш}}^0 = -\frac{2Z_C}{r^3}, \quad (1.4.8)$$

где $r_1 = r_2 = r$ (см. рис. 2, б), $z_1 = z_2 = 0$, $Z_{C_1} = Z_{C_2} = Z_C$.

Из (1.4.7) и (1.4.8) следует, что для атомов железа, имеющих в ближайшем окружении два атома углерода, располагающихся в соседних междоузлиях, и один атом углерода в ближайшем междоузлии, ГЭП равны по величине и противоположны по знаку. Это означает, что величины квадрупольного расщепления для таких атомов железа одинаковы и компоненты ЯГР спектров в отсутствие зееманов-

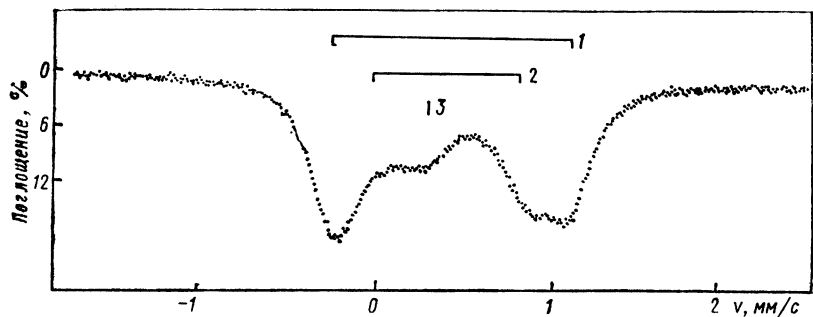


Рис. 3. ЯГР спектр К-фазы (Fe_3AlC), выделенной электролитически из стали Fe — 12 % Al — 2,5 % C:

1 — дублет от атомов Fe_C в «гантельной» конфигурации (см. рис. 2, в); 2 — дублет от атомов Fe_C с одиночными атомами C (рис. 2, а); 3 — монолиния от атомов Fe_0 .

ского расщепления с точностью до значения изомерного сдвига не различимы.

Если два атома углерода образуют «гантель», занимая междоузлия с противоположных сторон атома железа (см. рис. 2, в), $\eta = 0$ и, согласно (1.4.6),

$$q_{\text{реш}}^0 = \frac{4Z_\text{C}}{r^3}, \quad (1.4.9)$$

поскольку $z_1 = -z_2 = r_1 = r_2 = r$ и $Z_{\text{C}_1} = Z_{\text{C}_2} = Z_\text{C}$.

Следовательно, для «гантельной» конфигурации ГЭП и, как следствие, квадрупольное расщепление в ЯГР спектре удваиваются, что не согласуется с утверждением [28] о равенстве нулю $q_{\text{реш}}^0$, но подтверждается мессбауэровскими спектрами К-фазы (Fe_3AlC) в алюминиевых сталях (рис. 3).

Нетрудно показать, что в случае, когда три атома углерода расположены в октаэдрических междоузлиях на трех осях x , y , z (см. рис. 2, г), $\eta = 0$ и $q_{\text{реш}}^0 = 0$. Если три атома углерода расположены в плоскости xy (рис. 2, д), то $\eta = 1$ и $q_{\text{реш}}^0 = 3Z_\text{C}/r^3$. Это соответствует увеличению квадрупольного расщепления в $\sqrt{3}$ раза по сравнению с атомными конфигурациями рис. 2, а, б. Если четыре атома углерода размещены в плоскости xy (рис. 2, е), то $\eta = 0$ и $q_{\text{реш}}^0 = -4Z_\text{C}/r^3$, т. е. та же величина, что и для «гантельной» конфигурации, но с противоположным знаком.

Таким образом, значения относительных величин квадрупольного взаимодействия для разных атомных конфигураций Fe — C могут быть использованы для идентификации компонент ЯГР спектра легированного железоуглеродистого аустенита. В качестве эталонного спектра удобно применять ЯГР спектр К-фазы Fe_3AlC с известным расположением атомов.

Результаты проведенного расчета применены в гл. 2 для оценки характера распределения углерода в аустените.

1.5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О МЕЖАТОМНОЙ СВЯЗИ В Fe—C АУСТЕНИТЕ

Информация о влиянии углерода на межатомную связь в аустените важна для многих целей, в частности для мессбауэровского исследования распределения атомов углерода в γ -железе. В работе [34] из результатов измерения концентрационной зависимости энергии активации самодиффузии сделан вывод, что энергия связи атомов в решетке аустенита уменьшается с повышением концентрации углерода. Это позже подтвердили авторы [35], применившие для исследования сплава Fe — Ni — C ядерный гамма-резонанс с использованием методики обратных функций и «черного» поглотителя. В измерениях методом внутреннего трения [36] установлено уменьшение модуля сдвига с увеличением содержания углерода в аустените, что объясняется в [36] как результат ослабления межатомной связи вследствие дилатации решетки углеродом. Однако мессбауэровское исследование Fe — Mn — C аустенита с измерением температурной зависимости площадей соответствующих компонент спектра [27] показало, что наличие атомов углерода в ближайшем окружении атомов железа приводит к усилению межатомной связи. Противоречивые результаты работ [27, 36] свидетельствуют о целесообразности проведения дополнительных исследований. В [37, 38] выполнены исследования межатомной связи в сплавах (массовое содержание): Fe — 25,3 % Ni — 0,49 % C и Fe — 20,0 % Ni — 0,8 % C, выплавленных в вакуумной индукционной печи, и в сплаве Fe — 2,21 % Mn — 1,6 % C, полученном науглероживанием бинарного сплава при 1100 °C в смеси метана и водорода.

Для определения характеристической температуры Θ_D , служащей в дебаевском приближении мерой сил связи, использовали два метода, основанные на измерении температурной зависимости площади компонент ЯГР спектров $S(T)$ и температурного сдвига $\delta(T)$. Площадь резонансного спектра пропорциональна вероятности бесфононного поглощения γ -квантов f' , связанной с температурой Дебая [39]. Поэтому полученную экспериментально температурную зависимость площади $S(T)$ под каждой компонентой резонансного спектра аппроксимировали выражением

$$S(T) = S(0) \exp \left\{ - \frac{6R}{k\Theta_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right] \right\}, \quad (1.5.1)$$

где R и k — соответственно энергия отдачи ядра железа и постоянная Больцмана; Θ_D — температура Дебая; $S(0)$ — площадь экспериментального спектра при $T = 0$ К.

Известно [40], что температурный сдвиг линии резонансного спектра, обусловленный эффектом Допплера второго порядка, также связан с температурой Θ_D выражением

$$\frac{\delta E}{E} = - \frac{9kT}{4Mc} \left[\frac{1}{4} \frac{\Theta_D}{T} + 2 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right]. \quad (1.5.2)$$

Используя (1.5.2), а также то, что из эксперимента можно получить лишь относительное изменение центра тяжести линии спектра, аппроксимирующую функцию для температурного сдвига $\delta(T)$ записали в виде

$$\delta(T) = \left\{ \delta(0) - 0,0011 \left[\frac{1}{4} \frac{\Theta_D}{T} + 2 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right] \right\}. \quad (1.5.3)$$

Здесь $\delta(0)$ — положение центра тяжести линии спектра относительно используемого эталона при $T = 0$ К (эталон служил нитропруссид натрия). В обоих случаях для вычисления величины Θ_D применяли процедуру МНК.

В связи с тем, что площадь S под линией спектра зависит также от эффективной толщины, т. е. от количества резонансных ядер [39], любое перераспределение атомов железа, никеля и углерода в решетке аустенита с изменением температуры даст дополнительный вклад в температурную зависимость площади компоненты спектра.

Температурная зависимость изомерного сдвига мала, и если не происходит образование качественно новых атомных конфигураций, исказить ход кривой $\delta(T)$ может только изменение плотности электронов на ядре, обусловленное изменением объема V [40]. Изменение параметров регистрирующей аппаратуры влияет на точность определения площади под компонентами спектра [41] и должно в меньшей степени сказаться на положении линий. Поэтому следует ожидать меньшего искажения зависимости $\delta(T)$ по сравнению с $S(T)$.

Чтобы исключить возможное перераспределение атомов при изменении температуры съемки, был выбран диапазон температур ниже комнатной вплоть до точки мартенситного превращения. Геометрия съемки в процессе всех измерений для одного образца не менялась.

При получении данных о сдвиге линии спектра в зависимости от температуры исправленные температурные сдвиги при постоянном объеме были получены из соотношения [40]

$$\frac{1}{\delta} \left(\frac{\partial \delta}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{\delta} \left(\frac{\partial \delta}{\partial T} \right)_P - \frac{1}{\delta} \left(\frac{\partial \delta}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial \ln V} \right)_T \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_P, \quad (1.5.4)$$

где $\left(\frac{\partial \delta}{\partial P} \right)_T$, $\left(\frac{\partial P}{\partial \ln V} \right)_T$, $\left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_P$ — соответственно величины, характеризующие изменение сдвига с давлением, коэффициенты сжимаемости и теплового расширения.

После закалки от 1100 °С образцы находились в аустенитном состоянии. Спектр аустенита при комнатной температуре (рис. 4а, б) представляет собой суперпозицию центральной линии и дублета, соответствующих атомам Fe_0 , в ближайшем окружении которых отсутствуют атомы углерода, и атомам Fe_C с углеродом в соседних междоузлиях. Особенностью спектров $\text{Fe} - \text{Ni} - \text{C}$ сплавов является заметное уширение центральной части спектра и отличие формы этой линии от лоренцевой по сравнению со спектрами сплава $\text{Fe} - \text{C}$ и $\text{Fe} - \text{Mn} - \text{C}$. Было высказано предположение о магнитном упорядочении как источнике уширения линии, которое подтвердилось

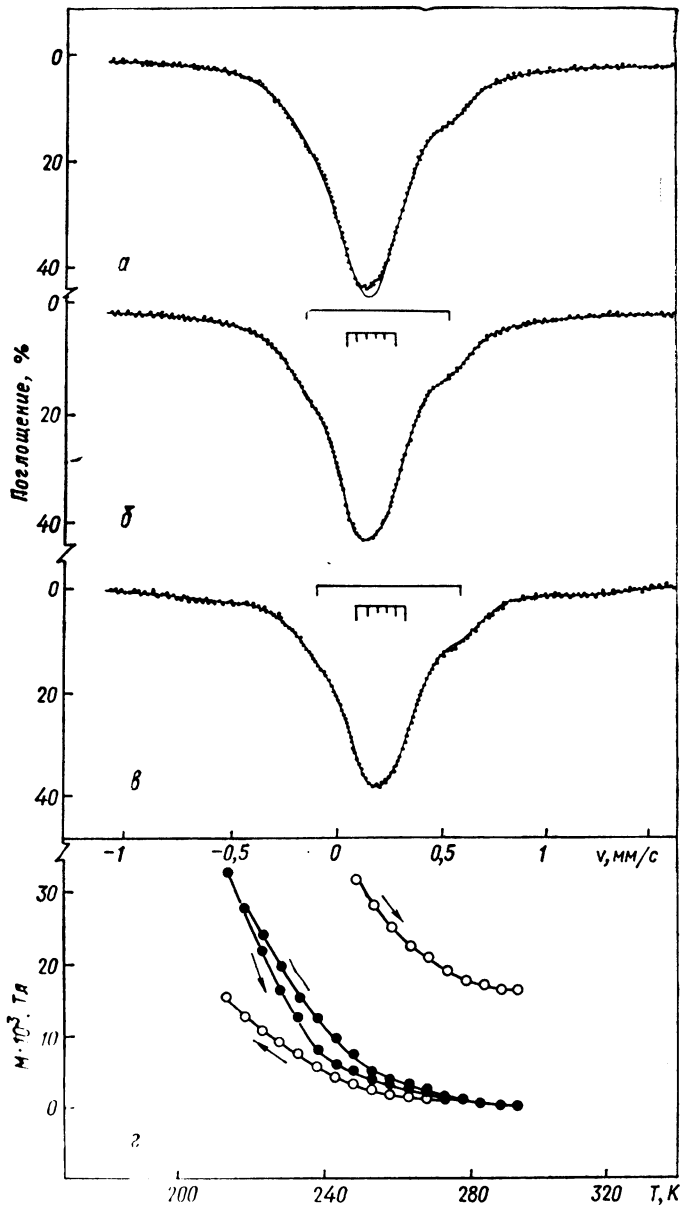


Рис. 4. Резонансные спектры аустенита сплава Fe — 25,3 % Ni — 0,49 % C:

a, б — съемка при комнатной температуре с разным способом описания спектров; *г* — съемка при 208 К; $\circ$ — термомангнитные кривые ($\circ$ — Fe — 25,3 % Ni — 0,49 % C; $\bullet$ — Fe — 25,0 % Ni — 1,4 % C).

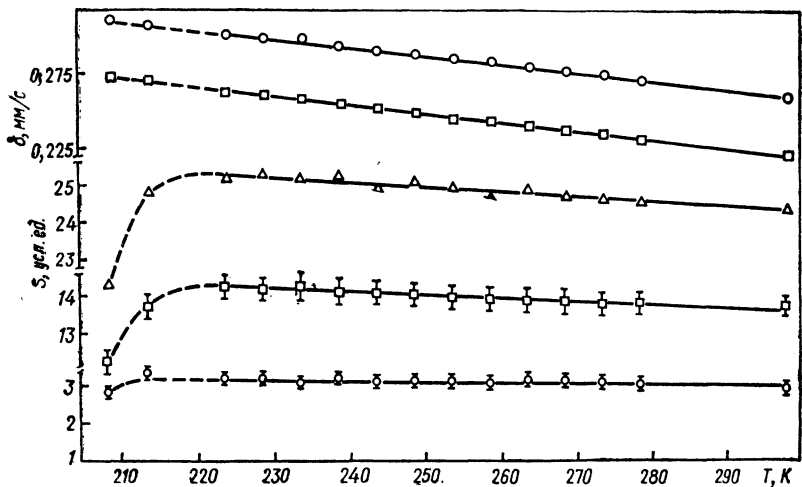


Рис. 5. Температурная зависимость площади S_d и изомерного сдвига δ_d дублета (○), площади S_s и изомерного сдвига δ_s центральной линии (секстета) (□), общей площади спектра (Δ) аустенита сплава Fe — 25,3 Ni — 0,49 % С.

Сплошные линии — расчет на ЭВМ; штриховые — область ниже мартенситной точки.

термомагнитным анализом проволочных образцов этого же состава, подвергнутых аналогичной термообработке. Термомагнитная кривая образца Fe — 25,3 % Ni — 0,49 % С (рис. 4, з) свидетельствует о том, что при охлаждении уже в интервале комнатных температур начинается магнитное упорядочение. Кривая нагрева для данного сплава находится выше кривой охлаждения в связи с образованием при 210 К небольшого количества мартенсита. С целью устранить влияние мартенситного превращения аналогичная кривая была снята для сплава Fe — 25,0 % Ni — 1,4 % С (см. рис. 4, з). Обратимая термомагнитная кривая подтверждает наличие точки Кюри аустенита. Отсутствие мартенсита в сплаве Fe — 25,0 % Ni — 1,4 % С проверялось съемкой ЯГР спектров в диапазоне скоростей ± 6 мм/с.

Уширение спектра аустенита, связанное с магнитным упорядочением, в большей степени проявляется для центральной части, что можно объяснить большей концентрацией никеля вблизи атомов Fe_0 по сравнению с Fe_C . Это означает, что атомы углерода являются ближайшими соседями в основном атомов железа.

В связи с этим ЯГР спектры аустенита описывали суперпозицией дублета и зеемановского секстета с полем H_s и параметром квадрупольного взаимодействия $4e$, в предположении малой зависимости ширин линий от температуры. Как следует из рис. 4, б, такая модель дает лучшее описание спектра по сравнению с обычной суперпозицией одиночной линии и дублета (см. рис. 4, а). Большее значение ширин линий и поля H_s для спектров сплава Fe — 20 % Ni — 0,8 % С по сравнению со сплавом Fe — 25,3 % Ni — 0,49 % С объясняется большей толщиной образца.

Таблица 1.5.1. Параметры СТС спектров при комнатной температуре

Сплав, мас. %	Параметры		
	Γ_d	Γ_s	δ_d
Fe — 25,3 Ni — 0,49C	0,243±0,005	0,272±0,01 0,226±0,01 0,202±0,02	0,265±0,005
Fe — 20 Ni — 0,8C	0,292±0,005	0,301±0,01 0,240±0,02 0,193±0,02	0,263±0,005
Fe — 2,21 Mn — 1,66C	0,279±0,005	0,339±0,005	0,257±0,005

Примечание. Γ_d , Γ_s — ширины; δ_d , δ_s — изомерные сдвиги (относительно нитропруссиды натрия); секстет

Таблица 1.5.2. Температура Дебая Θ_D и вероятность бесфононного поглощения

Сплав, мас. %	Тип окружения атомов Fe ₀		
	Θ_D , К	f	Θ_D , К
	получено по $S(T)$		получено по
Fe — 25,3 Ni — 0,49C	450±20	0,82±0,01	400±30
Fe — 20 Ni — 0,8C	415±50	0,79±0,04	—
Fe — 2,21 Mn — 1,66C	440±35	0,815±0,15	—

Изомерные сдвиги дублета и центральной части спектров Fe — Ni — C и Fe — Mn — C аустенита (табл. 1.5.1) больше, чем для соответствующих линий спектра аустенита Fe — C [24]. Этот результат можно объяснить тем, что вследствие перекрытия волновых функций d -электронов атомов железа и никеля (марганца) уменьшается зарядовая плотность s -электронов на ядрах атомов железа. Небольшое квадрупольное взаимодействие для секстета (см. табл. 1.5.1), не меняющееся в пределах ошибки во всем интервале температур, свидетельствует о наличии малого градиента электрического поля вследствие искажения решетки железа атомами никеля.

На рис. 5 представлены температурные зависимости площади и изомерного сдвига каждой компоненты спектра и площади всего спектра аустенита сплава Fe — 25,3 % Ni — 0,49 % C. Сплошными линиями показаны теоретические зависимости, вычисленные для $S(T)$ по (1.5.1) и для $\delta(T)$ по (1.5.3), штриховыми — участок, свидетельствующий о протекании мартенситного превращения. Для зависимости $\delta(T)$ исправленный изомерный сдвиг вычислялся по формуле (1.5.4). Величины, входящие в (1.5.4), для каждого типа атомов железа исследуемых сталей в литературе отсутствуют. В первом приближении множители $\left(\frac{\partial \delta}{\partial P}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial P}{\partial \ln V}\right)_T$ были взяты для α -железа из работы [42], а величина $\left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_P$ для Fe₀ и Fe_C получена из данных по тепловому расширению γ -железа [43] и стали 50H21 [44] соответственно.

мм/с			$H_s, \text{ Тл}$
Δ_c	$2e_d$	$4e_c$	
$0,225 \pm 0,005$	$0,68 \pm 0,005$	$0,29 \pm 0,005$	$0,71 \pm 0,05$
$0,220 \pm 0,005$	$0,684 \pm 0,005$	$0,015 \pm 0,005$	$0,82 \pm 0,05$
$0,208 \pm 0,005$	$0,657 \pm 0,005$	—	—

$2e_d, 4e_c$ — параметры квадрупольного взаимодействия соответственно дублета и секстета; H_s — поле

γ -квантов

Тип окружения атомов Fe_C				
I'	$\Theta_D, \text{ К}$	δ	$\Theta_D, \text{ К}$	I'
$\delta (T)$	получено по $S (T)$		получено по $\delta (T)$	
$0,78 \pm 0,02$	545 ± 20	$0,87 \pm 0,01$	450 ± 40	$0,82 \pm 0,03$
—	515 ± 50	$0,85 \pm 0,04$	—	—
—	550 ± 40	$0,878 \pm 0,15$	—	—

Разный наклон кривых $S_d(T)$ и $S_s(T)$ ($S_0(T)$ в случае $\text{Fe} - \text{Mn} - \text{C}$) свидетельствует о различии межатомной связи в конфигурациях $\text{Fe} - \text{Fe}$ и $\text{Fe} - \text{C}$. Расчет показал (табл. 1.5.2), что условная температура Дебая и, как следствие, вероятность бесфононного поглощения γ -квантов I' больше для атомов Fe_C , окруженных атомами углерода, чем для атомов Fe_0 , в ближайшем окружении которых углерод отсутствует. Несколько меньшее различие Θ_D получено из температурной зависимости изомерных сдвигов, хотя качественно результаты обоих методов согласуются удовлетворительно. При наличии корректных данных об изменении изомерного сдвига с давлением, коэффициента сжимаемости и теплового расширения исследуемых сталей следовало бы отдать предпочтение определению температуры Дебая по температурному сдвигу.

Из полученных данных видно, что углерод усиливает межатомную связь в $\text{Fe} - \text{C}$ аустените. Этот результат качественно согласуется с мессбауэровскими данными для $\text{Fe} - \text{Mn} - \text{C}$ аустенита [27] и не подтверждает данных [35] для $\text{Fe} - \text{Ni} - \text{C}$ аустенита. Он также не согласуется с данными [34] по исследованию самодиффузии и [36] по определению модуля сдвига в $\text{Fe} - \text{C}$ аустените. Дефект модуля в измерениях внутреннего трения имеется также при статических смещениях атомов железа из положения равновесия, вызванных, например, пластической деформацией или растворением примесных атомов, что, разумеется, не может рассматриваться как ослабление межатомной связи. При анализе причин указанного расхождения

необходимо также отметить, что в отличие от методов, примененных в работах [34] и [36], метод ЯГР позволяет исследовать локальные изменения межатомной связи — среднеквадратичные динамические смещения атомов железа с углеродом в ближайших междоузлиях и без него. Таким образом, достоверно можно полагать, что связи Fe — C сильнее связей Fe — Fe. Однако общая дилатация решетки вдали от атома углерода, возможно, скажется на ослаблении связей в Fe — C аустените по сравнению с чистым γ -железом. Для ответа на данный вопрос необходимо исследование Θ_D для атомов Fe₀ в аустените с различным содержанием углерода.

Состояние углерода в аустените во многом определяет механизм и кинетику мартенситного превращения, строение свежезакаленного мартенсита, структуру и свойства продуктов изотермического $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения. Достоверная информация о распределении углерода в аустените необходима также для понимания природы термической нестабильности легированного железоуглеродистого аустенита, ограничивающей допустимое содержание углерода в коррозионностойких аустенитных сталях сотыми долями процента из-за опасности карбидных выделений на границах зерен, уменьшающих стойкость к межкристаллитной коррозии.

В данной главе приведены экспериментальные данные о распределении углерода в аустените, полученные в основном методами ЯГР спектроскопии и внутреннего трения. Изучено образование различных конфигураций Fe — C и Fe — M — C ($M = \text{Ni, Mn}$), а также взаимодействие атомов углерода с дефектами кристаллического строения. Выбор никеля и марганца обусловлен их противоположным влиянием на химический потенциал углерода в соединениях железа при наличии в то же время широкой области растворимости углерода в аустените, что позволяет варьировать концентрацию твердого раствора.

2.1. МОДЕЛИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА В АУСТЕНИТЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Фундаментальной характеристикой твердого раствора является термодинамическая активность a_i , представляющая собой концентрацию i -го компонента в идеальном растворе, в то время как для реального раствора всегда $a_i \neq c_i$ ($c_i = n_i/n_i$, где n_i — число атомов растворенного компонента; n — число атомов растворителя) и законы Рауля и Генри не соблюдаются. Степень «неидеальности» твердого раствора характеризуется коэффициентом активности $\psi_i = a_i/c_i \neq 1$.

На рис. 6 представлены данные экспериментальных измерений в аустените для различных температур, свидетельствующие о положительном отклонении от поведения идеальных твердых растворов ($\psi_i > 1$). Попытки дать физическую интерпретацию результатов измерений a_C предпринимались многими авторами.

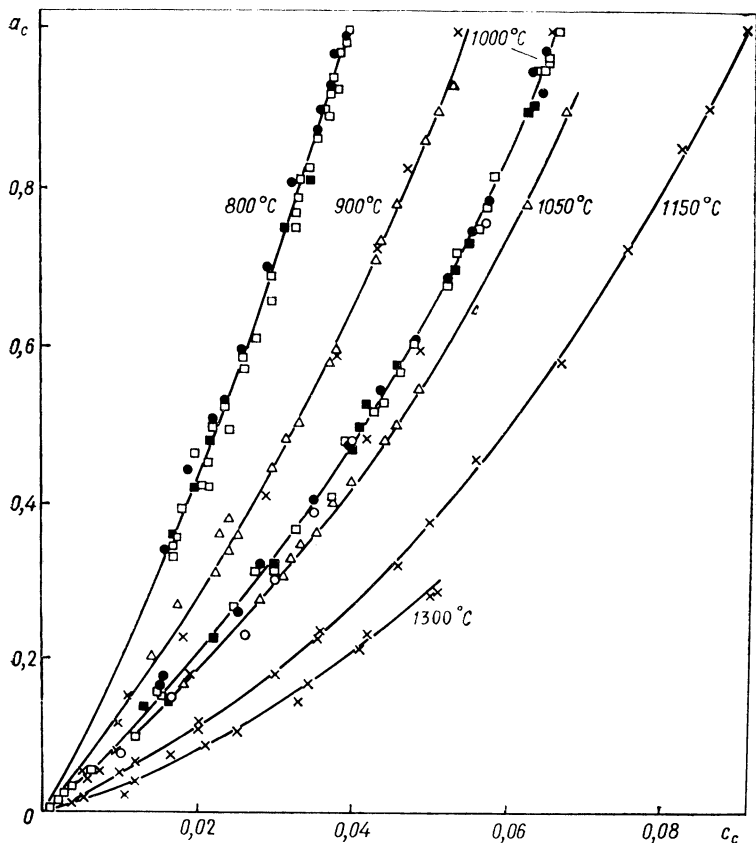


Рис. 6. Концентрационная зависимость термодинамической активности углерода в Fe — С аустените при различных температурах по данным работ:

● — [45]; ■ — [46]; x — [47,48]; △ — [49]; o — [50]; □ — [51].

Одними из первых термодинамические свойства системы Fe — С исследовали Даркен и Смит [45], которые предполагали, что атом углерода в аустените имеет в качестве ближайшего соседа один атом углерода или ни одного. Результаты измерений термодинамической активности углерода согласовывались с теоретическим расчетом при условии, что доля «спаренных» атомов углерода равна трети их возможного количества при случайном распределении углерода. В дальнейшем было предложено множество теоретических моделей, которые условно можно разделить на две группы.

В моделях первой группы (модель «жесткого» отталкивания) растворение углерода предполагается атермическим и отклонения термодинамических свойств реального твердого раствора от идеального объясняются «неидеальной» зависимостью конфигурационной энтропии от концентрации углерода, в то время как парциальная энталь-

пия твердого раствора считается независимой от состава. В этих моделях постулируется «жесткое» взаимное отталкивание атомов углерода, приводящее к полному блокированию соседних междоузлий. Теоретические представления совершенствовались от моделей простого блокирования к учету перекрытия блокируемых междоузлий и зависимости степени перекрытия от состава.

Шпайзер и Шпретнак [52] получили выражение

$$a_C = K \frac{c_C}{\beta - z c_C}, \quad (2.1.1)$$

где β — число междоузлий на атом металла (для ГЦК решетки аустенита число октаэдрических междоузлий $\beta = 1$); z — число блокируемых междоузлий; K — константа. В последующих работах различным образом определяли z .

М. И. Темкин и Л. А. Шварцман [53], предполагая структуру железоуглеродистого аустенита эквивалентной сверхструктуре Me_4C , предложили зависимость

$$a_C = \frac{N_C}{1 - z N_C}, \quad (2.1.2)$$

где N_C — молярная концентрация углерода, а $z = 5$. Попытку физически обосновать модель с $z = 5$ предпринял И. А. Томилин [54], анализирувавший устойчивость структуры аустенита с помощью метода полиэдров Полинга и получивший максимум устойчивости при условии, что пригодными для заполнения углеродом являются лишь октаэдры, имеющие общие вершины, т. е. четверть общего числа междоузлий. Формула М. И. Темкина и Л. А. Шварцмана согласуется с экспериментальными данными только при малых содержаниях углерода. Шенк и Кайзер [46] скорректировали формулу [2.1.2], введя эмпирический множитель N_C^2 , не имеющий конкретного физического смысла. И. А. Томилин [54] получил с помощью модели простого блокирования выражение для a_C , удовлетворяющее экспериментальным данным до 1,6 % С.

Модель комплексного блокирования, учитывающую перекрытие запрещенных междоузлий, развил Маклеллан с сотрудниками [55, 56], введший параметр перекрытия $\chi = \sum_{k=1}^m K_k k/2$, где K_k — число междоузлий, окружающих атом углерода, которые при заполнении другим атомом углерода блокируют соседние междоузлия, k из которых совпадают с междоузлиями, блокированными первым атомом. Учет перекрытия дает поправку в выражении для химического потенциала твердого раствора, пропорциональную квадрату концентрации θ^2 . В результате увеличивается конфигурационная энтропия твердого раствора по сравнению с моделью простого блокирования. Галлахер и др. [57] улучшили модель комплексного блокирования, введя среднее число блокируемых междоузлий $\bar{z}(C)$ как функцию состава. В наиболее завершенной форме модель комплексного блоки-

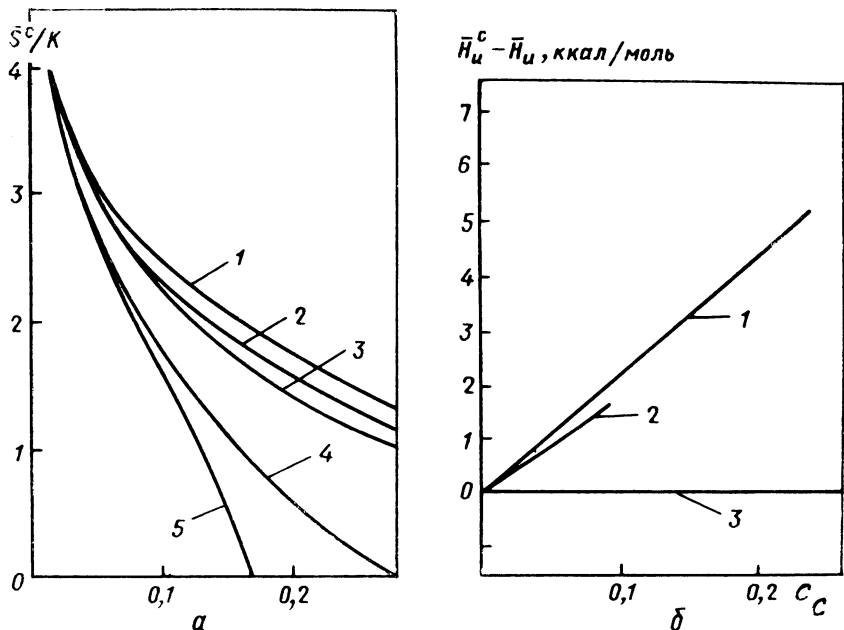


Рис. 7. Концентрационные зависимости конфигурационной энтропии S^c (а) и теплоты растворения (б) углерода в аустените по различным моделям:

а — 1 — модели 1-го порядка, 900 °С; 2 — то же, 1400 °С; 3 — модель идеально твердого раствора; 4, 5 — атермические модели (4 — комплексного блокирования; 5 — простого блокирования); б — 1, 2 — модели 1-го порядка (2 — данные [47]); 3 — атермические модели; $\bar{H}_u^c$ — теплота растворения углерода в бесконечно разбавленном растворе; $\bar{H}_u$ — при определенной концентрации [59].

рования обобщил Ли [58], получивший выражение

$$a_C = K \frac{c_C (1 + 12c_C)}{1 - c_C - 12c_C^2}. \quad (2.1.3)$$

В моделях второй группы (модель «мягкого» отталкивания) энтропия предполагается соответствующей идеальному твердому раствору и отклонения от законов Рауля и Генри связываются с увеличением теплоты растворения углерода, пропорциональным изменению его концентрации (рис. 7). В этом приближении рассматривается существование одиночных атомов углерода и их пар.

Модель «мягкого» отталкивания развили на различных уровнях аппроксимации свободной энергии Маклеллан и др. [59—61], учтывавшие взаимодействие атомов углерода только с ближайшими атомами железа и углерода (модели первого порядка).

Фостер и Дули [62] описали отклонение от поведения идеального твердого раствора, принимая во внимание лишь взаимодействие углерод — углерод, и получили выражение для термодинамической активности, включающее отношение концентраций «спаренных» и «не-

спаренных» атомов углерода:

$$\ln a_C = \left\{ 1 - \left[\frac{1 - \chi}{1 - \chi \left[1 - 48 \exp \left(-\frac{v}{kT} \right) \right]} \right]^{1/2} \right\} \frac{v}{kT} + \ln \left[\frac{\chi}{1 - \chi (2 + 120)} \right] + \ln \gamma^0, \quad (2.1.4)$$

где $\chi = \frac{n_i}{n_i + n_t}$, $n_i = n_1 + n_2$, — число одиночных и «спаренных» атомов углерода; n_t — число междоузлий; v — энтальпия взаимодействия соседних атомов углерода; $\ln \gamma^0$ — коэффициент активности углерода в бесконечно разбавленном растворе. Согласие теории и эксперимента было получено при $v = 0,046$ эВ.

Другой вариант модели «мягкого» отталкивания предложили Марч и Торн [63], описавшие раствор углерода в γ -железе как решеточный газ и применившие метод Монте-Карло при решении уравнений для концентрационной зависимости химического потенциала. Подгоночный параметр v для согласования расчетных и экспериментальных значений активности оказался в данном случае равным 0,079 эВ.

Наиболее корректные и общепризнанные измерения термодинамической активности углерода в аустените выполнили Бан-я и др. [47, 48], сравнившие экспериментальные данные с результатами расчета a_C в рамках 12 моделей, предложенных различными авторами, и показавшие в большинстве случаев хорошее совпадение теории и эксперимента. Из полученных в [48] эмпирических уравнений для энтальпии и энтропии растворения следует, что энтропия твердого раствора близка к «идеальной», а энтальпия увеличивается прямо пропорционально концентрации углерода, что свидетельствует в пользу моделей «мягкого» отталкивания. Однако Бан-я и др. [48] не сочли предложенную ими интерпретацию исчерпывающей, специально оговорив возможность другого подхода к обработке экспериментальных данных.

Влияние легирования на термодинамические свойства Fe — C аустенита изучалось в работах [46, 72] (Al); [64, 72] (Si); [46, 50] (Cr); [64] (Mn); [65—

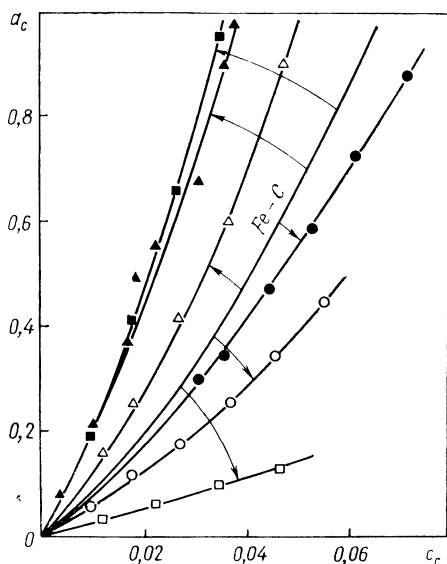


Рис. 8. Концентрационная зависимость термодинамической активности углерода в Fe—X—C аустените ($c_C = n_C / (n_{Fe} + n_X)$):

■ — Fe — Si (0,076) — C [64]; ▲ — Fe — Ni (0,207) — C [69]; △ — Fe — Co (0,100) — C [65]; ● — Fe — Al (0,092) — C [46]; ○ — Fe — Mn (0,122) — C [64]; □ — Fe — Cr (0,100) — C [46].

Таблица 2.1.1.
Влияние легирования на
взаимодействие Fe — М — С

Легированный элемент	$\omega_{\text{FeM}} \cdot \text{эВ}$	Источник экс- перименталь- ных данных
Co	0,066	[65]
Al	—0,008	[46]
Mn	—0,040	[64]
Cr	—0,129	[64]

67] (Co); [68—70] (Ni); [71] (V). Из данных о термодинамической активности при температуре 1000 °С (рис. 8) следует, что легирующие элементы, находящиеся слева от железа в Периодической системе химических элементов, понижают a_{C} (V, Cr, Mn, так же действует Al [71]), в то время как элементы, расположенные справа от железа (Ni, Co), а также кремний повышают a_{C} . Полученную закономерность, как указывалось выше (см. § 1.2), объяснили Масуда и Мори [8], рассмотревшие электронное взаимодействие примесь внедрения —

примесь замещения в переходных металлах.

Существуют два подхода к интерпретации данных по термодинамической активности углерода в системе Fe — М — С. В работах [65—67, 70, 74] рассматриваются коэффициенты взаимодействия $v_{\text{FeC}} = \partial \ln \psi_{\text{C}} / \partial N_{\text{C}}$ и $v_{\text{MC}} = \partial \ln \psi_{\text{C}} / \partial N_{\text{M}}$ в уравнении Вагнера $\ln \psi_{\text{C}} = v_{\text{FeC}} N_{\text{C}} + v_{\text{MC}} N_{\text{M}}$ (N_{C} , N_{M} — молярные доли углерода и легирующего элемента). Величина ψ_{C} обычно линейно зависит от концентрации углерода и изменяется в зависимости от легирования. Результаты расчета ψ_{C} (N_{C} , N_{M}) с подгонкой параметров v согласуются с экспериментом в широкой области концентраций примесей замещения.

Алекс и Маклеллан [61], применившие статистическую модель первого порядка для исследования термодинамики тройных сплавов, учли парное взаимодействие Fe — С, М — С, Fe — М, С — С, что предполагает изменение парциальной конфигурационной энтропии и парциальной энтальпии при легировании Fe — С аустенита. Разность энергий парного взаимодействия $\omega_{\text{FeMC}} = v_{\text{MC}} - v_{\text{FeC}}$ определяли из сравнения экспериментальных и расчетных значений a_{C}^{M} (табл. 2.1.1).

Другой подход применили Б. М. Могутнов, И. А. Томилин и Л. А. Шварцман [73], описавшие влияние легирования на термодинамические свойства сплава Fe — М — С с помощью коэффициента, характеризующего степень отклонения термодинамической активности от ее значения в бинарном сплаве Fe — С той же концентрации:

$$f_{\text{C}}^{\text{M}} = \left(\frac{a_{\text{C}}^{\text{M}}}{a_{\text{C}}} \right)_{c_{\text{C}} = \text{const}} = \frac{\psi_{\text{C}}^{\text{M}}}{\psi_{\text{C}}}, \quad (2.1.5)$$

где a_{C}^{M} и $\psi_{\text{C}}^{\text{M}}$ — термодинамическая активность и ее коэффициент в легированном аустените.

Авторы [73], анализируя многочисленные экспериментальные данные, нашли, что f_{C}^{M} не зависит от концентрации углерода, т. е. легирование не изменяет характера зависимости ψ_{C} (с). Следовательно, легирование не изменяет характера распределения углерода в аустените. Приняв, что конфигурационная энтропия одинакова в сплавах Fe — С и Fe — М — С, авторы [73] связывают влияние легирования на термодинамическую активность углерода в аустените с изменением

Т а б л и ц а 2.1.2. Результаты мессбауэровских исследований распределения углерода в Fe — C аустените

Состав, мас. %	C	Вероятность P_0			Данные эксперимента	Источник
		$(1 - c_C)^6$	$1 - 6c_C$	Учет перекрытия блокируемых междоузлий		
1,96	0,0929	0,557	0,442	—	0,43	[24]
1,88	0,0891	0,571	0,465	—	Идеальный рас- твор	[74]
1,86	0,8881	0,575	0,472	—	0,44	[75]
1,86	0,881	0,575	0,472	0,5	$0,495 \pm 0,008$	[28]

парциальной энтальпии или вибрационной энтропии. Исходя из температурных зависимостей коэффициента f_C^M авторы [73] полагают, что в сплавах с Si, Ni, Co вплоть до концентраций 60 % парциальная энтальпия растворения углерода не изменяется и влияние легирования на a_C проявляется в изменении вибрационной энтропии; для сплавов с Cr отмечается увеличение парциальной энтальпии.

Приведенный выше обзор показывает противоречивость термодинамических моделей и недостаточную эффективность измерений термодинамической активности для исследования распределения углерода в аустените. Анализируя трудности обоснованного выбора между различными моделями, в частности между моделями «жесткого» и «мягкого» отталкивания, можно сделать вывод, что сами по себе термодинамические измерения недостаточны для этого и необходима информация, полученная независимыми методами.

Наиболее прямым из существующих физических методов для решения данной задачи является ЯГР спектроскопия, поскольку соотношение площадей дублета и центральной компоненты спектра определяется долей атомов Fe_C и Fe_0 , которые в свою очередь зависят от характера распределения углерода при $c_C = \text{const}$.

Мессбауэровские исследования распределения углерода в аустените немногочисленны. Женин и Флинн [24] анализировали распределение углерода в сплаве Fe — 1,96 % C, сравнивая относительную интегральную интенсивность центральной компоненты с вероятностью конфигурации Fe_0 в рамках двух моделей: хаотического распределения, при котором $P_0 = (1 - c_C)^6$, и репульсионного распределения, при котором каждый атом углерода блокирует междоузлия в пределах первых двух координационных сфер, $P_0 = 1 - 6c_C$, где c_C — доля междоузлий, занятых атомами углерода, численно равная концентрации $c_C = n_C/N_{Fe}$. Соотношение интенсивностей компонентов Fe_0 и Fe_C в спектрах, полученных Жениным и Флинном, соответствовало второму случаю, и, таким образом, из результатов эксперимента следовал вывод о более сильном взаимном отталкивании атомов углерода в аустените, чем это требуется в рассмотренных выше атермических моделях. В дальнейшем распределение углерода в аустените изучали в ЯГР исследованиях [28, 74, 75], авторы которых различным образом аппроксимировали экспериментальные спектры. Из табл. 2.1.2

следует, что полученные данные противоречивы, но свидетельствуют в основном в пользу «сверхжесткого» отталкивания атомов углерода.

ЯГР исследованиям легированного аустенита посвящены работы [25, 27, 29, 76, 77]. В. С. Литвинов и др. [27] исследовали распределение углерода в Fe — Mn — C аустените. С учетом установленного в [27] различия температуры Дебая в конфигурациях Fe — Fe и Fe — C получено, что атомы углерода занимают в решетке аустенита равноценные позиции при максимальном удалении друг от друга, т. е. поддерживалась идея «сверхжесткого» отталкивания. Этот результат согласуется также с представлениями [73] о том, что легирующие элементы не влияют на распределение углерода в аустените. Fe — Mn — C аустенит исследовали методом ЯГР П. Л. Грузин и др. [25], сделавшие вывод о распределении атомов углерода, близком к хаотическому.

Эффект насыщения площади компонент спектра для «толстых» поглотителей учли П. Л. Грузин и др. [25, 76, 77] в исследованиях Fe — Ni — C аустенита. Основываясь также на данных [35] об уменьшении углеродом вероятности поглощения γ -квантов близлежащими атомами железа, авторы указанных работ полагают, что при аустенизации сплава Fe — Ni — C происходит ближнее упорядочение «по типу Fe₄C» и тем в большей степени, чем выше содержание углерода. Рентгеновским методом надежно зафиксирована сверхструктура M₄C в Fe — Al — C аустените [78]. Это подтверждается мессбауэровским исследованием [29], авторы которого наблюдали компоненту спектра со значением квадрупольного расщепления, соответствующим гантельной конфигурации C — Fe — C, характерной для K-фазы Fe₃AlC. Из различия интенсивностей линий K-фазы в рентгеновских и мессбауэровских спектрах О. С. Козлова и В. А. Макаров [29] сделали вывод, что помимо K-фазы «молекулы» C — Fe — C имеются также в твердом растворе. Мы полагаем сомнительной возможность существования гантельных конфигураций C — Fe — C в твердом растворе в температурной области стабильной K-фазы ($\sim 1200^\circ\text{C}$), т. е. в условиях, когда термодинамически выгодна и кинетически вполне осуществима их «кристаллизация» на выделениях K-фазы. Различие результатов мессбауэровских и рентгеновских измерений может быть связано с тем, что вклад в рентгенограмму дают лишь частицы K-фазы, радиус которых превышает размер области когерентного рассеяния, в то время как ЯГР спектр дает информацию о всей имеющейся K-фазе.

Данные работы [29] противоречат данным термодинамических исследований Fe — Al — C сплавов, в которых утверждалось, что алюминий не влияет на распределение углерода в аустените [73], а разность энергий взаимодействия Al — C и Fe — C близка к нулю [61].

Таким образом, результаты рассмотренных мессбауэровских исследований противоречивы. Причина этого, по нашему мнению, заключается в том, что в данных исследованиях полностью или частично игнорировались три весьма существенных фактора: влияние углерода на межатомную связь, нелинейность поглощения γ -квантов в зависимости от эффективной толщины поглотителя, субмикронеоднородность распределения углерода из-за различия связей Fe — C и M — C.

Ниже изложены результаты исследования распределения углерода в Fe — Ni — C и Fe — Mn — C аустените с учетом указанных факторов.

2.2. ВЛИЯНИЕ НИКЕЛЯ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА В АУСТЕНИТЕ

2.2.1. Корреляция в замещении атомами узлов и междоузлий

Замещение атомами узлов и междоузлий в системе Fe — Ni — C рассмотрим при условии отсутствия дальнего порядка. Для оценки корреляции в размещении атомов сорта α и β ($\alpha, \beta = \text{Fe, Ni, C, O}$)¹ на соответствующих ближайших расстояниях друг от друга введем вероятность того, что ближайшим соседом атома сорта α является атом сорта β (в разрешенной для него позиции — узле или междоузлии):

$$P_{\alpha-\beta} = \frac{N_{\alpha-\beta}}{\Delta_{\alpha\beta} Z^{\alpha\beta} c_{\alpha} N}, \quad (2.2.1)$$

где N — число узлов ГЦК решетки сплава Fe — Ni, равное числу октаэдрических междоузлий; $c_{\alpha} = N_{\alpha}/N$ — относительная концентрация атомов сорта α в сплаве (N_{α} — число атомов α); $Z^{\alpha\beta}$ — координационное число для первой координационной сферы, образованной принципиально разрешенными для атомов сорта β позициями вокруг атома сорта α , выбранного в качестве центрального (очевидно, что для структуры рассматриваемого сплава $Z^{\alpha\beta} = Z^{\beta\alpha}$, причем $Z^{\alpha\alpha} = 12$, $Z^{\text{FeNi}} = Z^{\text{CO}} = 12$, $Z^{\text{FeC}} = Z^{\text{FeO}} = Z^{\text{NiC}} = Z^{\text{NiO}} = 6$); $N_{\alpha-\beta}$ — общее количество «связей» соседних атомов $\alpha - \beta$ в сплаве; $\Delta_{\alpha\beta} = 1 - \frac{1}{2} \times \times \delta_{\alpha\beta}$ ($\delta_{\alpha\beta}$ — символ Кронекера). Рассмотрим детально определение величины $P_{\text{Fe-C}}$ — усредненного по всем атомам первой координационной сферы значения вероятности размещения атома углерода около атома железа, достоверно находящегося в начале координат:

$$P_{\text{Fe-C}} = \frac{N_{\text{Fe-C}}}{6Nc_{\text{Fe}}}. \quad (2.2.2)$$

Для всех возможных конфигураций атомов углерода на шести соседних междоузлиях вокруг атомов железа число $N_{\text{Fe-C}}$ «связей» соседних атомов Fe — C в сплаве Fe — Ni — C будет

$$N_{\text{Fe-C}} = \sum_{l=0}^6 l N_{\text{Fe}_l}, \quad (2.2.3)$$

где N_{Fe_l} — число атомов железа, окруженных ближайшими атомами углерода и $6 - l$ вакантными междоузлиями О. Для величин N_{Fe_l}

¹ О — условное обозначение незанятых октаэдрических междоузлий, рассматриваемых как «атомы» компонента внедрения, дополнительного к атомам углерода.

выполняется очевидное условие

$$\sum_{l=0}^6 N_{\text{Fe}_l} = N_{\text{Fe}_0} + N_{\text{Fe}_C} = N_{\text{Fe}}, \quad (2.2.4)$$

где N_{Fe_0} и $N_{\text{Fe}_C} = \sum_{l=1}^6 N_{\text{Fe}_l}$ — число атомов железа, соответственно изолированных от углерода и окруженных атомами углерода в первой координационной сфере.

Величинами, определяемыми экспериментально, являются доля атомов железа, имеющих атомы углерода в ближайшем окружении:

$$K = \frac{\sum_{l=1}^6 N_{\text{Fe}_l}}{N_{\text{Fe}}} = \frac{N_{\text{Fe}_C}}{N_{\text{Fe}}}, \quad (2.2.5)$$

и относительная концентрация атомов Fe_C с углеродом в ближайшем окружении

$$K' = \frac{\sum_{l=1}^6 N_{\text{Fe}_l}}{N} = \frac{N_{\text{Fe}_C}}{N} = K c_{\text{Fe}_C}. \quad (2.2.6)$$

Пользуясь (2.2.2) и (2.2.6), из формулы (2.2.3) получаем

$$6c_{\text{Fe}}P_{\text{Fe}-C} - K' = \frac{\sum_{l=2}^6 (l-1) N_{\text{Fe}_l}}{N}. \quad (2.2.7)$$

Согласно данным § 1.4, можно пренебрегать содержанием в сплаве $\text{Fe} - \text{Ni} - \text{C}$ атомов железа с тремя — шестью атомами углерода на шести ближайших октаэдрических междоузлиях ($N_{\text{Fe}_3} \simeq 0$, $N_{\text{Fe}_4} \simeq 0$, $N_{\text{Fe}_5} \simeq 0$, $N_{\text{Fe}_6} \simeq 0$). Тогда относительные концентрации атомов железа, окруженных двумя и одним атомами углерода, определяются формулами

$$\frac{N_{\text{Fe}_2}}{N} \simeq 6c_{\text{Fe}}P_{\text{Fe}-C} - K' = \frac{N_{\text{Fe}-C}}{N} - K', \quad (2.2.8)$$

$$\frac{N_{\text{Fe}_1}}{N} \simeq K' - \frac{N_{\text{Fe}_2}}{N}. \quad (2.2.9)$$

Для относительной концентрации изолированных от углерода атомов железа

$$\frac{N_{\text{Fe}_0}}{N} = c_{\text{Fe}} - K'. \quad (2.2.10)$$

Таким образом, для исследования системы $\text{Fe} - \text{Ni} - \text{C}$ с учетом возможного существования пар $\text{C} - \text{C}$ даже при $c_{\text{C}} \ll 1$ необходимо знание величины вероятности $P_{\text{Fe}-C}$ и экспериментального значения относительной концентрации K' атомов Fe_C .

Для определения равновесных значений вероятностей $P_{\text{Fe}-\text{C}}$ воспользуемся системой уравнений, предложенной в работах [79, 80]:

$$k_B T \ln \left\{ 1 - \frac{P_{\text{Fe}-\text{Ni}} - c_{\text{Ni}}}{c_{\text{Fe}} P_{\text{Fe}-\text{Ni}}^2} \right\} = -\omega_{\text{FeNi}} + 2\omega_{\text{FeNiC}} \frac{P_{\text{Fe}-\text{C}} - c_{\text{C}}}{c_{\text{Ni}}}, \quad (2.2.11)$$

$$k_B T \ln \left\{ 1 + \frac{P_{\text{C}-\text{C}} - c_{\text{C}}}{c_{\text{C}} (1 - P_{\text{C}-\text{C}})^2} \right\} = -\omega_{\text{CO}} + 2\omega_{\text{FeNiC}} \frac{c_{\text{Fe}} (P_{\text{Fe}-\text{C}} - c_{\text{C}})}{c_{\text{C}} (1 - c_{\text{C}})}, \quad (2.2.11a)$$

$$k_B T \ln \left\{ 1 + \frac{P_{\text{Fe}-\text{C}} - c_{\text{C}}}{P_{\text{Fe}-\text{C}} [(1 + c_{\text{Fe}}) c_{\text{C}} - c_{\text{Fe}} P_{\text{Fe}-\text{C}}] - c_{\text{C}}^2} \right\} = \\ = \omega_{\text{FeNiC}} + 2\omega_{\text{FeNiC}} \left\{ \frac{P_{\text{C}-\text{C}} - c_{\text{C}}}{1 - c_{\text{C}}} - \frac{P_{\text{Fe}-\text{Ni}} - c_{\text{Ni}}}{c_{\text{Ni}}} \right\}. \quad (2.2.11b)$$

Здесь k_B — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; $\omega_{\text{FeNi}} = v_{\text{FeFe}} + v_{\text{NiNi}} - 2v_{\text{FeNi}}$ и $\omega_{\text{CO}} = v_{\text{CC}} + v_{\text{OO}} - 2v_{\text{CO}}$ — соответственно энергии смещения атомов на узлах и атомов на междоузлиях; $\omega_{\text{FeNiC}} = v_{\text{NiC}} - v_{\text{FeC}} - v_{\text{NiO}} + v_{\text{FeO}}$, где $v_{\alpha\beta}$ — энергия эффективного взаимодействия атомов сорта α и β на соответствующих ближайших расстояниях в сплаве. Для упрощения дальнейших рассуждений будем считать, что величины $v_{\alpha\beta}$ не зависят от температуры, концентрации компонентов, а также от степени дальнего и ближнего порядка в сплаве.

Поскольку, по имеющимся многочисленным данным, связи Fe — Ni предпочтительны по сравнению с Fe — Fe, то $\omega_{\text{FeNi}} > 0$.

На основании данных работы [81] будем полагать, что в исследуемой системе зависимость периода «средней» решетки матрицы Fe — Ni от концентрации атомов углерода подчиняется правилу Вегарда. Предполагая деформационное взаимодействие определяющим фактором в эффективном взаимодействии атомов углерода, в рамках метода статистики решетки можно показать, что величины v_{NiO} , v_{FeO} , v_{CO} , v_{OO} равны нулю.

Поскольку никель повышает термодинамическую активность углерода в аустените, то $v_{\text{FeC}} < v_{\text{NiC}}$ и $\omega_{\text{FeNiC}} > 0$.

Асимптотический анализ уравнений (2.2.11) — (2.2.11b) показывает, что при понижении температуры ($T \rightarrow 0$) $P_{\text{Fe}-\text{Ni}} \rightarrow c_{\text{Ni}}/c_{\text{Fe}}$, а $P_{\text{Fe}-\text{C}} \rightarrow c_{\text{C}}/c_{\text{Fe}}$. Это означает, что все атомы никеля и углерода находятся в окружении ближайших узлов, занятых только атомами железа (при условии сохранения подвижности атомов). Если первая часть уравнения (2.2.11a) не положительна (случай сильного взаимного отталкивания атомов углерода), т. е.

$$\omega_{\text{CO}} \geq 2\omega_{\text{FeNiC}} \frac{c_{\text{Fe}} (P_{\text{Fe}-\text{C}} - c_{\text{C}})}{c_{\text{C}} (1 - c_{\text{C}})}, \quad (2.2.12)$$

то $P_{\text{C}-\text{C}} \rightarrow 0$. При сравнительно слабом отталкивании, отсутствии взаимодействия и притяжении между атомами углерода, когда правая часть уравнения (2.2.11a) является положительной, т. е.

$$\omega_{\text{CO}} < 2\omega_{\text{FeNiC}} \frac{c_{\text{Fe}} (P_{\text{Fe}-\text{C}} - c_{\text{C}})}{c_{\text{C}} (1 - c_{\text{C}})}, \quad (2.2.12a)$$

$P_{C-C} \rightarrow 1$, что означает заполнение ближайших междоузлий атомами углерода.

С повышением температуры (при $k_B T \gg |\omega_{FeNiC}|, |\omega_{FeNi}|, |\omega_{Co}|$) $P_{Fe-Ni} \rightarrow c_{Ni}$, т. е. распределение атомов на узлах и междоузлиях является случайным, причем даже при $\omega_{FeNiC} \neq 0$ размещение атомов на узлах не влияет на размещение атомов по междоузлиям.

В соответствии с уравнением (2.2.11) $\partial P_{Fe-C} / \partial c_C \geq 1$ для всех температур, поскольку $\partial P_{Fe-Ni} / \partial c_C \leq 0$ [82]. Следовательно, $P_{Fe-C} > c_C$. В дальнейшем будем считать, что выполняется критерий (2.2.12а), т. е. атомы углерода сравнительно слабо отталкиваются друг от друга (либо взаимно притягиваются). Тогда для определения относительной концентрации атомов железа, окруженных двумя ближайшими атомами углерода и четырьмя незаполненными междоузлиями (см. (2.2.8)), получаем простое выражение

$$\frac{N_{Fe_2}}{N} = 6c_{Fe}P_{Fe-C} - K' > 6c_{Fe}c_C - K'. \quad (2.2.13)$$

Соотношение (2.2.13) дает условие существования в Fe — Ni — C аустените атомов железа с двумя атомами углерода в ближайшем окружении, $K' < 6c_{Fe}P_{Fe-C}$.

2.2.2. Распределение углерода в сплаве с 25 % Ni

Выбор данного сплава объясняется следующими причинами [83]: стехиометрией состава по никелю, стабильностью аустенита при комнатной температуре и отсутствием дальнего магнитного порядка. Два последних обстоятельства упрощают эксперимент и облегчают интерпретацию ЯГР спектра. Исследование состава Fe_3Ni представляет интерес в связи с неясностью вопроса о характере упорядочения в сплавах с концентрацией никеля менее 50 %.

После закалки от 1100 °C сплав Fe — 25,3 % Ni — 0,49 % C находится в аустенитном состоянии, и ЯГР спектры, как и для нелегированного аустенита, представляют собой суперпозицию дублета ($2\epsilon_d = 0,679 \pm 0,005$ мм/с и $\delta_d = 0,265 \pm 0,005$ мм/с относительно нитропруссиды натрия) и центральной линии ($\delta_s = 0,225 \pm 0,005$ мм/с, см. рис. 4). В спектре отсутствует зеемановское расщепление со сверхтонкой структурой, характерной для сплавов с более высокой концентрацией никеля. Тем не менее центральная линия уширена по сравнению со спектром железоуглеродистого аустенита. Как указывалось в § 1.5, мы предполагаем причиной уширения центральной линии спектра ближний магнитный порядок в исследуемом сплаве. Это предположение основывается на надежно установленном факте уширения линий в ЯГР спектрах бинарных сплавов, в том числе с ГЦК решеткой [84], что объясняется существованием пространственно неоднородной магнитной структуры, возникающей из-за различного обменного взаимодействия между парами атомов Fe — Fe, Ni — Ni, Fe — Ni [85]. Теоретическими и экспериментальными исследованиями установлено наличие в железоникелевых сплавах спиновых флуктуаций, соответствующих изменению ближайшего окружения атомов от

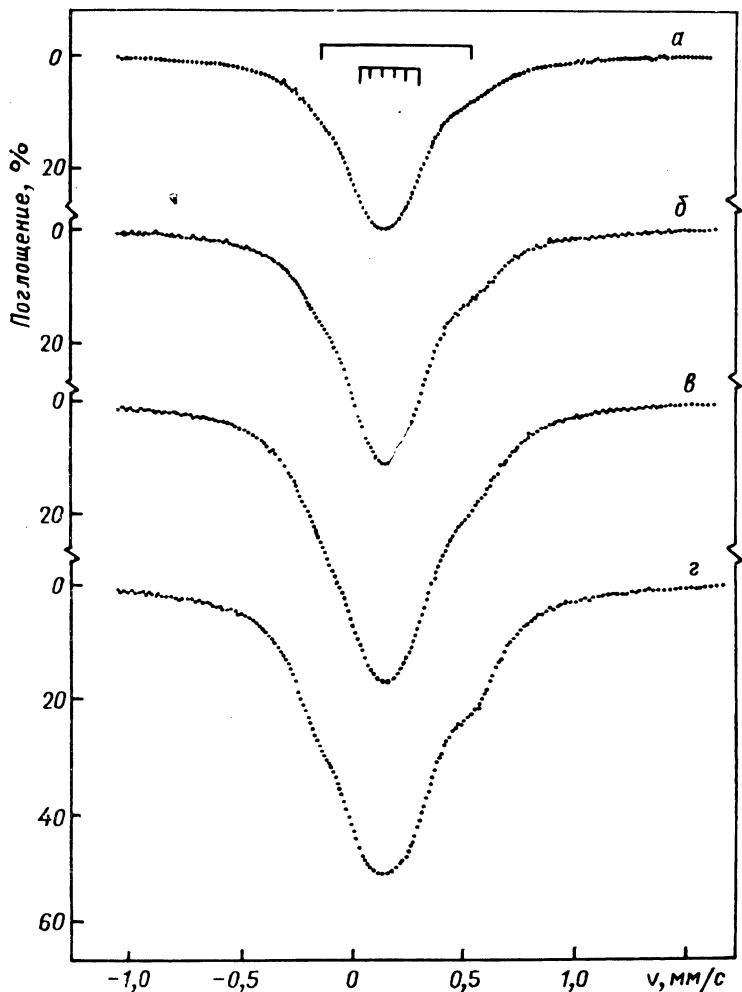


Рис. 9. Резонансные спектры поглощения для сплава Fe — 25,3 % Ni — 0,49 % C, снятые при $T = 293$ К для разных толщин образца: а — 10 мкм; б — 16 мкм; в — 30 мкм; г — 40 мкм.

узла к узлу (см., например, [86, 87]). В субмикрорегионах с повышенным содержанием никеля может, таким образом, возникать слабая локальная поляризация атомных магнитных моментов. В то же время сверхтонкое расщепление не наблюдается у компоненты от атомов FeC, вызванное, по-видимому, тем, что, поскольку никель повышает термодинамическую активность углерода, атомы C должны располагаться в областях с пониженным содержанием никеля.

Физически обоснованная многокомпонентность спектра поглощения Fe — Ni — C аустенита позволила описывать суммой лоренцианов спектры образцов толщиной до 50 мкм, поскольку выполнялось условие

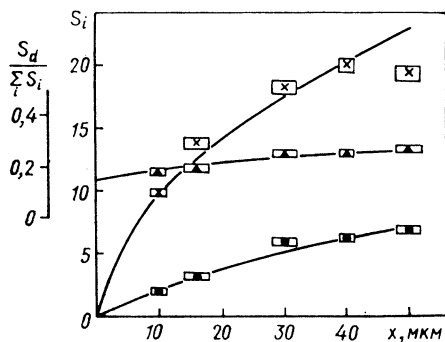


Рис. 10. Зависимость площади под линией дублета S_d (●), центральной части спектра S_s (×) (в усл. ед.), а также относительной площади дублета $S_d/\sum S_i$ (▲)

от толщины поглотителя.

[39], следовательно, для корректного определения относительной площади под линиями дублета необходимо проводить экстраполяцию на нулевую толщину образца. С этой целью съемку ЯГР спектров проводили на разных толщинах поглотителя (рис. 9) и строили зависимость площади под каждой компонентой спектра аустенита $S_i(x)$ ($i = d, s$) и относительной площади под линиями дублета $S_d(x)/\sum S_i(x)$ от толщины образца x (рис. 10).

Используя процедуру метода наименьших квадратов, экспериментальные точки для каждой компоненты спектра $S_i(x)$ аппроксимировали выражением, приведенным в работе [39], а значения относительной интенсивности дублета — функцией

$$\frac{S_d(x)}{\sum_i S_i(x)} = \frac{c_d e^{-c_d/2} \left[I_0\left(\frac{c_d}{2}\right) + I_1\left(\frac{c_d}{2}\right) \right]}{c_d e^{-c_d/2} \left[I_0\left(\frac{c_d}{2}\right) + I_1\left(\frac{c_d}{2}\right) \right] + c_s e^{-c_s/2} \left[I_0\left(\frac{c_s}{2}\right) + I_1\left(\frac{c_s}{2}\right) \right]}, \quad (2.2.14)$$

где $c_d = \sigma_0 f'_{\text{FeC}} N'_{\text{FeC}} x$ и $c_s = \sigma_0 f'_{\text{Fe}_0} N'_{\text{Fe}_0} x$ — эффективные толщины поглотителя соответственно для дублета и центральной части спектра; σ_0 — эффективное сечение в максимуме поглощения; f'_{FeC} и f'_{Fe_0} — вероятности поглощения γ -квантов для атомов FeC и Fe₀; I_0 и I_1 — функции Бесселя нулевого и первого порядка; N'_{FeC} и N'_{Fe_0} — количество атомов железа с углеродом и без углерода в ближайшем окружении на 1 см³ поглотителя. Вычисленные зависимости $S_d(x)$ и $S_s(x)$ на рис. 10 показаны сплошными линиями. Экспериментальные результаты свидетельствуют о нелинейном характере зависимости относительной площади под линиями дублета от толщины поглотителя.

В результате экстраполяции на нулевую толщину образца получили $S_d(0)/\sum_i S_i(0) = S_d^0 = 0,137 \pm 0,006$. Поскольку площадь под

$0 \leq c_{a_i} \leq 6$ для эффективной толщины каждой компоненты ЯГР спектра [39].

Задача о распределении атомов углерода в Fe — Ni — C аустените сводится к идентификации компонент ЯГР спектра, экспериментальному определению концентрации атомов FeC и сравнению данных теории и эксперимента.

О доле атомов железа с углеродом в ближайших к ним междоузлиях K судили по относительной площади под линиями дублета. Площади компонент ЯГР спектра зависят нелинейно от эффективной толщины поглотителя.

каждой компонентой спектра тонкого поглотителя пропорциональна числу резонансных ядер N_j и вероятности бесфононного поглощения γ -квантов f_j ($j = \text{Fe}_0\text{Fe}_\text{C}$), для оценки относительной доли атомов железа Fe_C учли различие в f' для Fe_0 и Fe_C (см. § 1.5) и получили $K = S_d^0/\text{Fe}_0/[f_{\text{Fe}_\text{C}} + S_d^0(f_{\text{Fe}_0} - f_{\text{Fe}_\text{C}})] = 0,130 \pm 0,006$.

По отношению к общему количеству узлов решетки доля атомов железа с углеродом в ближайшем окружении, согласно (2.2.6), $K' = 0,098 \pm \pm 0,006$.

В мессбауэровских спектрах аустенита исследуемого состава наблюдаются линии дублета с квадрупольным расщеплением, которое соответствует значению $2\varepsilon_d$ для железоуглеродистого аустенита и равно половине $2\varepsilon_d$, зафиксированного в спектрах фазы Fe_3AlC . Это означает, что в исследуемом сплаве не реализуются гантельные конфигурации $\text{C}_1 - \text{Fe} - \text{C}_2$, а также конфигурации с тремя атомами углерода в ближайших междоузлиях атома железа (см. § 1.4). Таким образом, равенства (2.2.8) и (2.2.9), не учитывающие существование атомов Fe_3 , могут быть применены для анализа результатов мессбауэровского исследования. Единственно возможными способами распределения углерода в исследуемом сплаве остаются, следовательно, изолированные и «спаренные» атомы углерода, обуславливающие одинаковое по модулю квадрупольное расщепление в ЯГР спектре.

Практическое применение выражений (2.2.8) и (2.2.9) требует знания величины $P_{\text{Fe}-\text{C}}$ для сплава данного состава. Путем численного решения на ЭВМ системы уравнений термодинамического равновесия для тройного сплава [88] были найдены для сплава $\text{Fe} - \text{Ni} - \text{C}$ значения энергетических параметров $\omega_{\text{FeNi}} = 0,07$ эВ и $\omega_{\text{FeNiC}} \simeq \simeq 0,12$ эВ в предположении пренебрежимо малого взаимодействия атомов углерода. Пользуясь полученными значениями энергетических параметров, вычислили значение $P_{\text{Fe}-\text{C}}$ и построили график температурной зависимости относительного количества связей $\text{Fe} - \text{C}$ $N_{\text{Fe}-\text{C}}/N = 6c_{\text{Fe}}P_{\text{Fe}-\text{C}}$ для двух значений энергий взаимодействия $v_{\text{CC}} = 0$ и $v_{\text{CC}} = 0,05$ эВ (рис. 11).

С повышением температуры величина $N_{\text{Fe}-\text{C}}/N$ нелинейно уменьшается и стремится от максимального значения $6c_{\text{C}} = 0,1377$ при $T = 0$ к минимальному $6c_{\text{FeC}} = 0,1037$, определяемому относительным числом связей $\text{Fe} - \text{C}$ при отсутствии корреляции в замещении атомами узлов и междоузлий, т. е. при случайном распределении атомов. Максимальное значение относительного количества связей $\text{Fe} - \text{C}$ при $T = 0$ соответствует случаю, когда атомы углерода окружены только атомами железа. При наличии «сверхжесткого» отталкивания между атомами углерода в аустените (см. § 2.1) оно будет равно максимально возможному числу атомов Fe_C . В случае отличия от нуля величины v_{CC} кривая температурной зависимости $N_{\text{Fe}-\text{C}}/N$ смещается вниз, не меняя своих предельных значений.

Экспериментальное значение концентрации атомов железа с углеродом в ближайшем окружении $K' = 0,098 \pm 0,006$ показано на рис. 11 при температуре нагрева образца перед закалкой 1100°C . Видно, что значение K' меньше величины $N_{\text{Fe}-\text{C}}/N$, вычисленной при

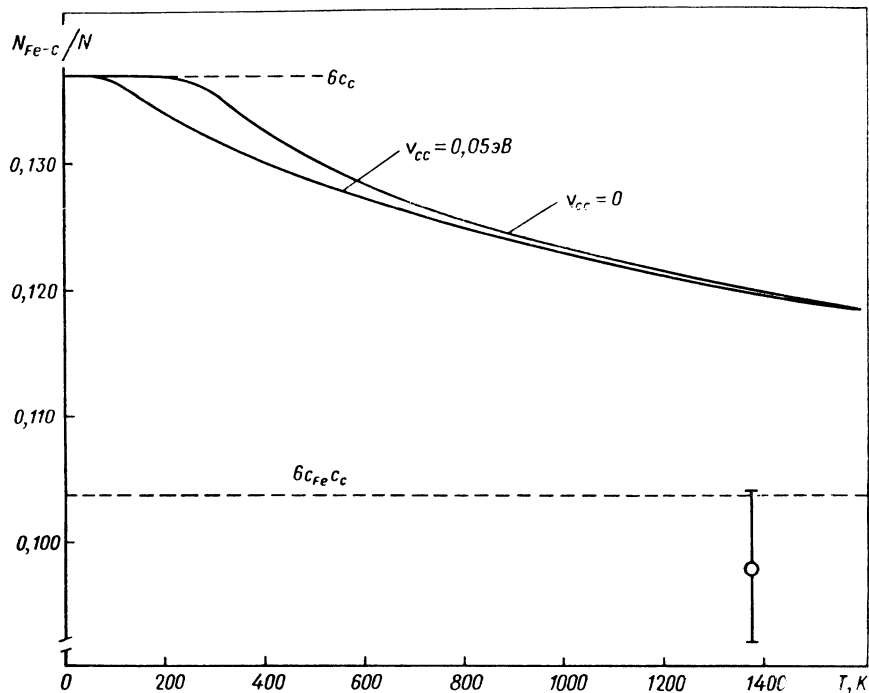


Рис. 11. Температурная зависимость относительного количества связей Fe—C: штриховые линии соответствуют значению величины $N_{\text{Fe—C}}/N$ при $T = 0 \text{ K}$ ($6c_C$) и $T \rightarrow \infty$ ($6c_{\text{Fe}}c_C$); $\circ$ — экспериментальное значение концентрации атомов FeC в аустените сплава Fe — 25,3 % Ni — 0,49 % C.

1100 °C (независимо от величины v_{CC} $N_{\text{Fe—C}}/N - K' > 0$). Этот результат означает (см. формулу (2.2.7)), что в исследуемом аустените существуют атомы железа с парами атомов углерода в первой координационной сфере.

Используя выражения (2.2.8) и (2.2.9), оцениваем концентрацию атомов железа Fe_2 $N_{\text{Fe}_2}/N \simeq 0,022 \pm 0,006$ и атомов Fe_1 $N_{\text{Fe}_1}/N \simeq 0,076 \pm 0,006$.

При отталкивании между атомами углерода ($v_{CC} = 0,05 \text{ эВ}$) величина N_{Fe_2}/N уменьшается, превышая, однако, значение вероятности размещения двух атомов углерода вблизи атома железа для случайного распределения $(N_{\text{Fe}_2}/N)^{\text{сл}} = 12c_C^2(1 - c_C)^4 c_{\text{Fe}} = 0,005$.

Физической причиной столь большого количества пар C — C является повышение никелем термодинамической активности атомов углерода в аустените и, как показано ниже, субмикронеоднородность распределения никеля. Полученный результат лучше соответствует наблюдаемой термической нестабильности железоуглеродистого аустенита, чем существующие представления о «жестком» отталкивании атомов углерода.

Отметим, что определение доли атомов FeC без поправки на конеч-

ную толщину поглотителя и различие значений вероятностей поглощения γ -квантов f'_{FeC} и f'_{FeO} приводит к другому выводу о распределении углерода в аустените. Например, для образца толщиной 15 мкм соотношение площадей компонент ЯГР спектра $S_x / \sum_i S_i = 0,185$ (см. рис. 10) дает концентрацию атомов FeC $0,185c_{\text{Fe}} = 0,139$, что соответствует «сверхжесткому» отталкиванию. Именно такой результат получен в работах [24, 28, 75], где анализ ЯГР спектров проводился без учета упомянутых выше факторов.

2.2.3. Старение Fe—Ni—C аустенита и его влияние на характеристики мартенситного превращения

Распределение атомов углерода и никеля при старении Fe — Ni — C аустенита исследовалось с целью проверки существования сверхструктуры Fe_3NiC и анализа связи состояния аустенита с характеристиками мартенситного превращения [89, 90]. Влияние структурного состояния аустенита на мартенситное превращение в сплаве 50H25 изучали Л. И. Лысак, В. Е. Данильченко, В. А. Охрименко [91]. После старения аустенита в интервале 300—700 °C авторы [91] наблюдали при последующем переохлаждении повышение мартенситной точки, снижение тетрагональности мартенсита c/a и уменьшение количества мартенсита, образующегося атермически. Полученный результат был объяснен образованием при старении аустенита зародышей частиц Fe_3NiC из кластеров с упорядоченной структурой, которые обуславливали высокую тетрагональность мартенсита после закалки несостаренного аустенита благодаря когерентным напряжениям на границе кластеров и решетки мартенсита. При старении, согласно [91], уменьшается общее количество кластеров в результате их коагуляции, а также нарушается когерентность между решетками мартенсита и упорядоченных микрообластей вследствие их роста. Поэтому уменьшается средний параметр c . Изменением уровня когерентных напряжений объяснялось также изменение мартенситной точки и кинетики $\gamma \rightarrow \alpha_m$ -превращения.

Существующие данные о характере упорядочения в сплавах Fe — Ni и Fe — Ni — C при содержании никеля менее 50 % немногочисленны и противоречивы. Хауш и Варлимонт [92] исследовали упругие константы в ГЦК железоникелевых сплавах и объяснили аномалии их поведения в области точки Кюри существованием дисперсных выделений упорядоченной фазы Fe_3Ni . В качестве экспериментального доказательства существования выделений Fe_3Ni авторы [92] приводят электронограмму с рефлексами, вытянутыми вдоль $\langle 011 \rangle$. В пейтронографическом исследовании сплава Fe — 40 ат. % Ni В. И. Гоманьков и др. [93, 94] получили данные о формировании областей со структурой FeNi_3 в результате длительного отжига при 410 °C. Л. И. Лысак с сотрудниками [95, 96] обнаружили сверхструктурные рефлексы на рентгенограммах сплава Fe — 32,5 мас. % Ni (31 ат. %) после отжига при 470 °C, соотнеся их с областями с дальним порядком Fe_3Ni .

Легирование железоникелевых сплавов углеродом, согласно тем же данным, приводило к появлению сверхструктурных рефлексов даже после резкого охлаждения от 900 °C и выше, что связывалось авторами [95, 96] с образованием упорядоченной фазы внедрения Fe_3NiC . В работе [97], исходя из данных [95], был выполнен теоретический расчет зависимости температуры упорядочения железоникелевых сплавов от концентрации внедренных атомов углерода, который удовлетворительно согласовывался с экспериментом.

Однако результаты ряда исследований не подтверждают выводов указанных выше работ о формировании дальнего порядка в богатых железом (менее 50 % Ni) Fe — Ni сплавах. В [98, 99] на основании нейтронографических данных сделан вывод, что в инварных железоникелевых сплавах устанавливается лишь ближний атомный порядок «по типу NiFe, либо NiFe_3 » [99]. В рентгенографическом исследовании [100] не подтвердились данные [95] о наличии сверхструктурных рефлексов на рентгенограммах сплава Fe — 31 ат. % Ni, отожженного при 470—580 °C в течение 1000 ч, причем авторы [100] указывают на возможность существования таких рефлексов после химического травления поверхности образцов и их устранения в результате электрополировки. Об отсутствии фазы Fe_3Ni свидетельствуют данные магнитометрического исследования [101].

Электронномикроскопическое исследование структуры сплавов Fe — 23,8—37,2 ат. % Ni после старения при 550 °C [102] показало, что «сверхструктурные» пятна, наблюдаемые на электрограммах, принадлежат не упорядоченным доменам, а тонкой пленке шпинели NiFe_2O_4 , образующейся на поверхности даже в высоком вакууме.

В то же время методами нейтронографии и рентгеноструктурного анализа надежно фиксируются упорядоченные фазы FeNi и FeNi_3 в сплавах с содержанием более 50 % Ni (см., например, [103, 104]). Первая из них имеет температуру упорядочения 320 °C, вторая — 510 °C.

Метод ЯГР, успешно применяемый для исследования ближнего порядка в сплавах, не дает прямой информации о структурах с дальним порядком. Однако в случае фаз внедрения такая возможность появляется, поскольку градиент электрического поля и соответственно квадрупольное взаимодействие существенно отличаются для атомов железа в разных конфигурациях, образуемых ими с атомами внедрения. Экспериментальные данные для K-фазы Fe_3AlC и расчет, выполненный в приближении точечных зарядов (см. § 1.4), показывают, что в сверхструктурах для атомов железа, находящихся в гантельных конфигурациях M_4C , квадрупольное взаимодействие превышает в два раза соответствующее значение для атомов железа в твердом растворе с одним или парой атомов углерода в соседних междоузлиях. Поскольку в отличие от рентгеноструктурного анализа методом ЯГР фиксируются атомы железа в выделениях сколь угодно малого размера, применение мессбауэровской спектроскопии представляет возможность однозначного решения вопроса о существовании фазы Fe_3NiC в сплавах, подвергнутых термической обработке на упорядочение. Обнаружение фазы внедрения на основе сверхструктуры Fe_3Ni было

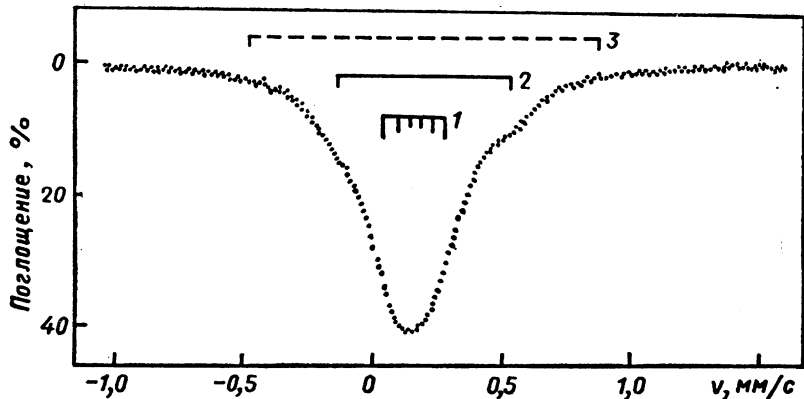


Рис. 12. ЯГР спектр сплава Fe — 25,3 % Ni — 0,49 % C, состаренного при 500 °C, 2 ч:

1 — центральная компонента спектра, описываемая секстетом; 2 — дублет с квадрупольным расщеплением $2\epsilon_d = 0,681 \pm 0,005$ мм/с; 3 — условное обозначение дублета, который имел бы место в спектре в случае существования сверхструктуры Fe_3NiC .

бы серьезным аргументом в поддержку тех работ, где подобная структура наблюдалась.

ЯГР спектр сплава Fe — 25,3 мас. % Ni — 0,49 мас. % C после закалки от 1100 °C и старения в течение 2 ч при 500 °C аналогичен спектрам несостаренного сплава (рис. 12). После отжига образцов при температурах выше 500 °C спектры также содержат лишь один дублет с квадрупольным расщеплением $2\epsilon_d = 0,681 \pm 0,005$, не отличающийся от данных для железоуглеродистого аустенита и соответствующий атомам железа с одним и парой атомов углерода в соседних междоузлиях, и не содержат компоненты от сверхструктуры Fe_3NiC с ожидаемым квадрупольным расщеплением $2\epsilon_d = 1,3$ мм/с. Таким образом, результаты ЯГР исследования не подтверждают выводов работ [95—97] о существовании дальнего порядка типа Fe_3NiC в Fe — Ni — C аустените. Поскольку метод ЯГР, несомненно, обладает более высокой разрешающей способностью по сравнению с традиционными дифракционными методами, следует полагать, что сверхструктурные рефлексы, наблюдаемые в [95, 96] на рентгенограммах Fe — Ni — C аустенита, не связаны с выделениями Fe_3NiC и имеют, по-видимому, ту же природу, что и в Fe — Ni сплаве [102].

Уменьшение электросопротивления, наблюдаемое после отжига бинарных сплавов при температурах, близких к 500 °C [96], означает, что атомное перераспределение ограничивается процессом ближнего упорядочения атомов железа и никеля. Некоторое увеличение относительной площади под линиями дублета от атомов Fe_C при нагреве аустенита до 500 °C (рис. 13, кривая 1) может быть отнесено за счет преобладающего образования связей Fe — C и соответственно уменьшения числа связей Ni — C при ближнем упорядочении.

Уменьшение площади компоненты Fe_C при нагреве аустенита выше 500 °C (рис. 13, кривая 1) свидетельствует об образовании субмикро-

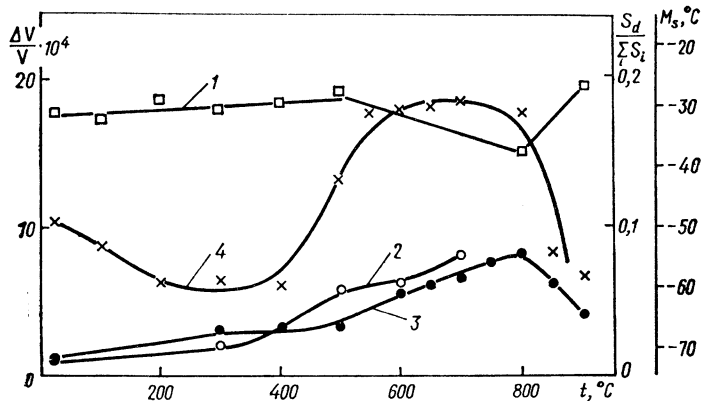


Рис. 13. Зависимость относительной площади дублета ЯГР спектра $S_d/\sum S_i$ (кривая 1), относительного изменения объема $\Delta V/V$ (кривые 2, 3), мартенситной точки M_s (кривая 4) от температуры старения Fe — 25,3 % Ni — 0,49 % C аустенита (2 — медленное охлаждение после старения).

$\Delta V/V$ (кривые 2, 3), мартенситной точки M_s (кривая 4) от температуры старения Fe — 25,3 % Ni — 0,49 % C аустенита (2 — медленное охлаждение после старения).

областей, обогащенных углеродом. Знание природы этого процесса важно для понимания взаимосвязи распределения углерода в структурах аустенита и мартенсита. Поскольку процесс образования кластеров из атомов углерода или выделений должен сопровождаться уменьшением объема, применили метод дифференциального гидростатического взвешивания образцов, подвергавшихся нагреву. Согласно результатам волюмометрических измерений (рис. 13, кривые 2, 3), вместо ожидаемого уменьшения объема в температурном интервале 400—900 °C отмечается его увеличение. Единственным процессом, который должен сопровождаться увеличением объема в исследуемом сплаве, является графитизация, протекание которой и было зафиксировано методом оптической металлографии.

Полученный результат не является совершенно неожиданным, поскольку в литературе наблюдалась графитизация в сплаве Fe — 25,5 % Ni — 0,61 % C, подвергнутом циклическим нагревам при 20—1000 °C [105], а в монографии Гудремона [106] указывается, что сплав Fe — 36 % Ni, содержащий углерод, склонен к графитизации в температурном интервале 320—750 °C.

Данные рис. 13 позволяют уточнить интерпретацию результатов работы [91], в которой на сплаве того же состава исследовалась взаимосвязь структурного состояния аустенита и характеристик мартенситного превращения. Так как старение исследуемого сплава не приводит к образованию областей сверхструктуры Fe_3NiC , наблюдаемые в [91] аномалии мартенситного превращения нельзя объяснить изменением напряжений на границе когерентной связи мартенсита и упорядоченных микрообластей. Графитизация аустенита при старении в указанном выше интервале температур является очевидной причиной повышения мартенситной точки, которая зависит от содержания углерода в твердом растворе, уменьшения параметра c , а также уменьшения количе-

ства атермического мартенсита, поскольку с уменьшением содержания углерода в аустените, согласно [107], должен наблюдаться переход от атермической кинетики к изотермической.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют, что старение Fe — Ni — C аустенита сопровождается ближним упорядочением атомов железа и никеля, а также образованием графита. Несомненно, графитизация должна предшествовать субмикронеоднородности распределения углерода в аустените, который локализуется, по-видимому, в субмикрорежимах, обедненных никелем.

2.2.4. Влияние углерода на атомное упорядочение в инварном сплаве

Изучение распределения атомов углерода и никеля в железоникелевых сплавах в инварной области составов представляет интерес в связи с магнитным упорядочением, существенно изменяющим характер мессбауэровских спектров. Вопрос о роли углерода в магнитной структуре железоникелевых сплавов до сих пор детально не рассматривался.

Модели, описывающие сверхтонкую структуру безуглеродистых инваров, основаны на идеях Е. И. Кондорского и В. Л. Седова [108] о наличии скрытого антиферромагнетизма и идеях Вейса о двух электронных структурах атомов железа в γ -фазе, соответствующих антиферромагнитному и ферромагнитному состояниям [109]. Указанные гипотезы подтверждаются результатами эксперимента по рассеянию нейтронов на спиновых волнах [85], где получены значения второго момента обменного интеграла пар атомов ($J_{\text{Fe-Fe}}^{(2)} = -9$ мэВ, $J_{\text{Fe-Ni}}^{(2)} = 39$ мэВ, $J_{\text{Ni-Ni}}^{(2)} = 59$ мэВ), а также доказательствами наличия антиферромагнитного перехода в сплавах при низких температурах [110—112].

К настоящему времени предложены следующие основные модели инварных сплавов. На основании данных [108, 85] С. К. Сидоров и А. В. Дорошенко [86, 113] развили теорию магнитной структуры бинарных железоникелевых сплавов, предполагая, что разноименные атомы и атомы одной компоненты взаимодействуют ферромагнитно, а атомы другой компоненты — антиферромагнитно. Из теории следует, что в этих условиях реализуется неколлинеарная магнитная структура, в которой атомные магнитные моменты в зависимости от ближайшего окружения ориентированы под разными углами к направлению спонтанной намагниченности. Коллинеарны лишь z -проекции, и намагниченность сплава определяется суммой z -проекций. Теоретический расчет концентрационной зависимости намагниченности насыщения в рамках теории [86, 113] удовлетворительно согласовывался с экспериментальными данными для Fe — Ni, Ni — Mn, Pd — Fe сплавов.

Существование в Fe — Ni сплавах магнитных неоднородностей подтверждают экспериментальные результаты исследований магнитного диффузного и малоуглового рассеяния нейтронов, ферромагнитного резонанса и ЯГР. Авторы [84, 98, 114], придерживаясь теории [86, 113], полагают, что неоднородная магнитная структура железо-

никелевых сплавов в инварной области концентраций обусловлена существованием продольных спиновых флуктуаций размером $10\text{--}12 \text{ \AA}$ из-за смешанного обменного взаимодействия ($J_{\text{Fe--Fe}}^{(2)} \leq 0$, $J_{\text{Fe--Ni}}^{(2)} > 0$, $J_{\text{Ni--Ni}}^{(2)} > 0$), меняющегося от узла к узлу в зависимости от ближайшего атомного окружения. Распределение атомов характеризуется, согласно [84, 98], ближним упорядочением, поскольку концентрационные зависимости среднего магнитного момента атомов железа μ_{Fe} и дифференциального сечения рассеяния нейтронов удовлетворительно описываются расчетными кривыми при меняющемся от концентрации никеля значении параметра корреляции $e_{22} < 0$. Существование продольных спиновых флуктуаций в сплаве $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ обнаружили также Ишикава и др. [92], отметившие, что они могут быть обусловлены наличием концентрационных неоднородностей.

Другую модель предложил Шлоссер [115, 116], постулировавший наличие концентрационных неоднородностей по шкале порядка $10 \text{ \AA}$ с распадом твердого раствора на почти чистое железо и упорядоченную фазу FeNi_3 . В модели Шлоссера атомы железа с одноименным окружением находятся в антиферромагнитном состоянии, в то время как в фазе FeNi_3 имеет место ферромагнитное упорядочение. Области почти чистого железа и фазы FeNi_3 разделены зонами промежуточного состава с изменяющимся магнитным состоянием атомов железа. Электронное состояние атомов железа и, следовательно, их магнитный момент, как и объем, определяются числом соседних атомов никеля.

В. И. Гоманьков и др. [93, 94] в отличие от Шлоссера считают, что области FeNi_3 распределены в парамагнитной матрице, которая ниже 60 K может быть антиферромагнитной. В более поздней работе [117] В. И. Гоманьков и др. пришли к выводу, что неоднородная магнитная структура обусловлена существованием «ближнего антиферромагнитного порядка в ферромагнитной матрице». Слабым местом моделей [93, 94, 115, 116] является отсутствие сколько-нибудь надежных доказательств существования фазы FeNi_3 в инварной области составов.

Томиеши и др. [118] и Виндоу [119] описали ЯГР спектры инварных железоникелевых сплавов в модели хаотического ферромагнетика, предполагая статистически равномерное распределение атомов. Основываясь также на предположении, что обменное взаимодействие ограничивается лишь соседними атомами, вследствие чего должны наблюдаться большие флуктуации взаимодействия от узла к узлу решетки в соответствии с изменением ближайшего окружения, и учитывая, что при слабом обменном взаимодействии ($\text{Fe} - \text{Fe}$) атомный магнитный момент резко уменьшается с повышением температуры, чем при сильном ($\text{Fe} - \text{Ni}$ и $\text{Ni} - \text{Ni}$), авторы [118] смогли описать распределение сверхтонких полей в ЯГР спектрах железо-никелевых сплавов при различных температурах и объяснить изменение намагниченности насыщения с температурой. Однако согласующуюся с экспериментом концентрационную зависимость намагниченности насыщения в предположении сугубо ферромагнитного характера обменного взаимодействия авторам [118] рассчитать не удалось.

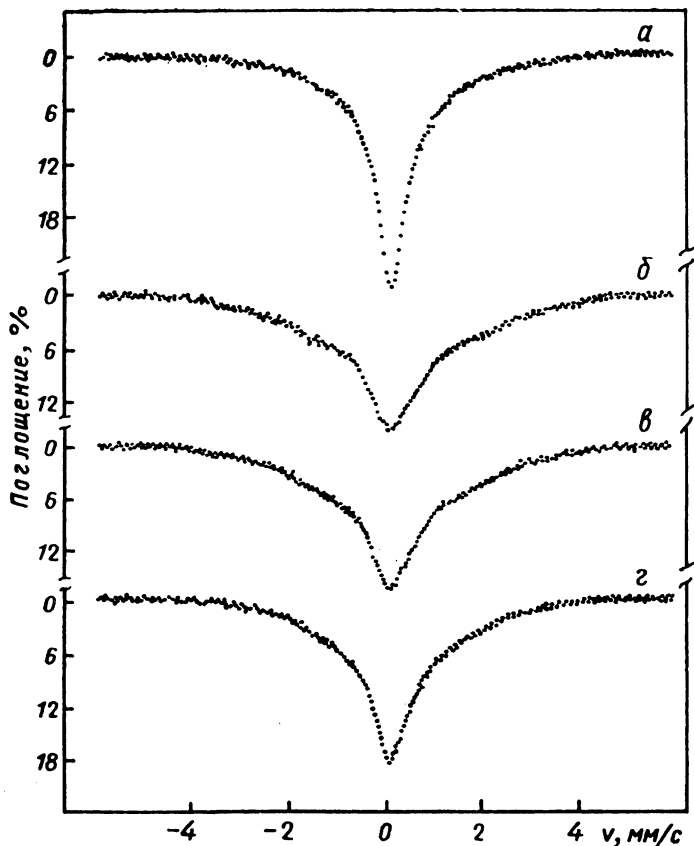


Рис. 14. ЯГР спектры сплава Fe — 30,6 мас. % Ni:

а — деформированное состояние; *б, в* — отжиг соответственно при 500 и 900 °С; *г* — закалка от 1100 °С.

Модель [118] была улучшена Шига и др. [120] благодаря учету кооперативного поведения «магнитных» атомов железа. Используя идею Бейлина о формировании локализованных магнитных моментов с помощью обменного поля, авторы [120] полагают, что атом железа, имеющий три атома никеля в ближайшем окружении, становится «магнитным» только в том случае, если соседние узлы заняты не менее чем тремя «магнитными» атомами железа (т. е. имеющими более трех атомов никеля в первой координационной сфере). Именно эти атомы железа, называемые «критическими», обуславливают, согласно [120], аномалию термического расширения инваров. Вероятность существования «критических» атомов оказывается максимальной при концентрации никеля 35 %. Близкая по своей сущности модель инварного состояния предложена также в [121].

Таким образом, большинство авторов считают, что в Fe — Ni сплавах инварного состава существует пространственно неоднород-

ная магнитная структура, обусловленная смешанным обменным взаимодействием, изменяющимся от узла к узлу в зависимости от ближнего атомного окружения. Поскольку изменение проекций магнитных моментов атома на ось легкого намагничивания от узла к узлу в решетке Fe — Ni сплавов обусловлено флуктуациями ближайшего окружения, анализ распределения сверхтонких полей в ЯГР спектрах Fe — Ni — C сплавов может быть применен для получения информации о распределении атомов железа, никеля и углерода.

Задача исследования типа атомного упорядочения в Fe — Ni — C аустените рассмотрена в работе [122].

На рис. 14 приведены резонансные спектры поглощения для сплава Fe — 30,6 мас. % Ni после деформации, отжига при 500 и 900 °C и резкого охлаждения от 1100 °C. Спектр деформированного сплава представляет собой симметричную линию (рис. 14, а). После отжига при 500 и 900 °C наблюдается ее уширение, сопровождающееся появлением неразрешенной сверхтонкой структуры (рис. 14, б, в), что свидетельствует о тенденции к магнитному упорядочению. Резкое охлаждение от 1100 °C уменьшает степень уширения линий (рис. 14, г).

ЯГР спектры сплава Fe — 30,4 мас. % Ni — 1,5 мас. % C после деформации и отжига при 500 и 900 °C аналогичны спектрам бинарного сплава (рис. 15, а—в). Однако увеличение скорости охлаждения существенно изменяет вид спектров, вызывая появление сверхтонкого расщепления с широкими линиями и заметной асимметрией центральной компоненты (рис. 15, г, д). С повышением температуры нагрева до 1100 °C в отличие от бинарного сплава наблюдается увеличение сверхтонкого поля и интенсивности высокополевых компонент за счет центральной части спектра.

При изучении природы магнитного упорядочения полезная информация может быть получена из данных о влиянии внешних воздействий на состояние резко охлажденного сплава. Как следует из рис. 16, повышение температуры нагрева выше 1100 °C (рис. 16, а, б) и пластическая деформация сплава (рис. 16, в, г) вызывают частичное магнитное разупорядочение.

Для выяснения причин влияния скорости охлаждения на магнитное упорядочение исследовали микроструктуру, а также изменение электросопротивления и твердости в зависимости от температуры нагрева. По данным оптической металлографии, сплав Fe — 30,4 мас. % Ni — 1,5 мас. % C в исходном состоянии (деформация с промежуточными отжигами при 900 °C) содержит в большом количестве включения графита. Микротвердость $H_{0,2}$ в местах выделений понижена на 60—70 % по сравнению с чистой матрицей. Полного растворения графита удастся добиться лишь при температурах, близких к температуре начала плавления (1280 °C, рис. 17, а). После нагрева до 1280 °C параметр решетки аустенита $a^{1280} = 0,3632$ нм. Последующий отжиг при 800 °C снова приводит к графитизации (рис. 17, б), которая сопровождается уменьшением параметра решетки аустенита до $a^{800} = 0,3594$ нм. Изменение электросопротивления при отжиге носит обычный для железоникелевых сплавов характер с минимумом в области 500 °C, соответствующим атомному упорядочению (рис. 18, кривые 1, 2). При-

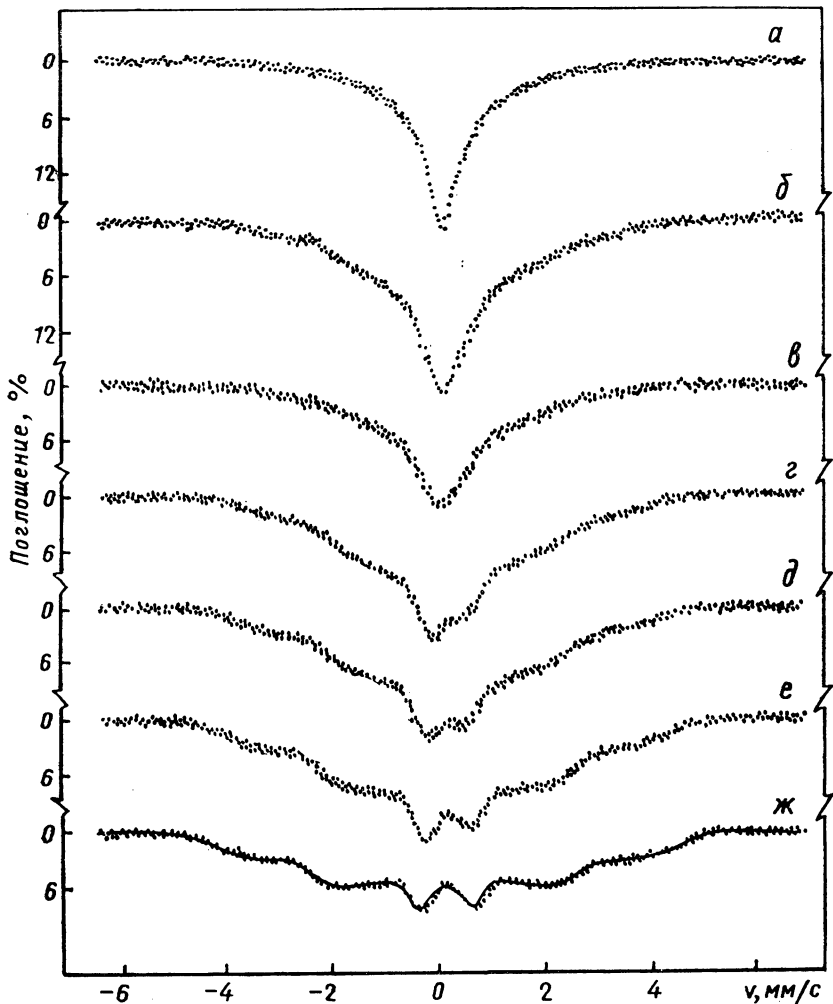


Рис. 15. ЯГР спектры сплава Fe — 30,4 % Ni — 1,5 % C:

a — деформация после отжига при 900 °C; *б, в* — отжиг при 500 и 900 °C; *г — ж* — закалка соответственно от 800, 900, 1000, 1100 °C; сплошная линия в спектре *ж* получена методом Виндоу.

менение резкого охлаждения, начиная с 700 °C, вызывает рост электро-сопротивления и твердости (кривые 3, 4).

Таким образом, наблюдаемые особенности магнитной структуры резко охлажденного Fe — Ni — C аустенита по сравнению с бинарным сплавом, а также с отожженным состоянием при том же содержании углерода могут быть связаны с переходом углерода в твердый раствор в результате растворения графита при повышении температуры нагрева.

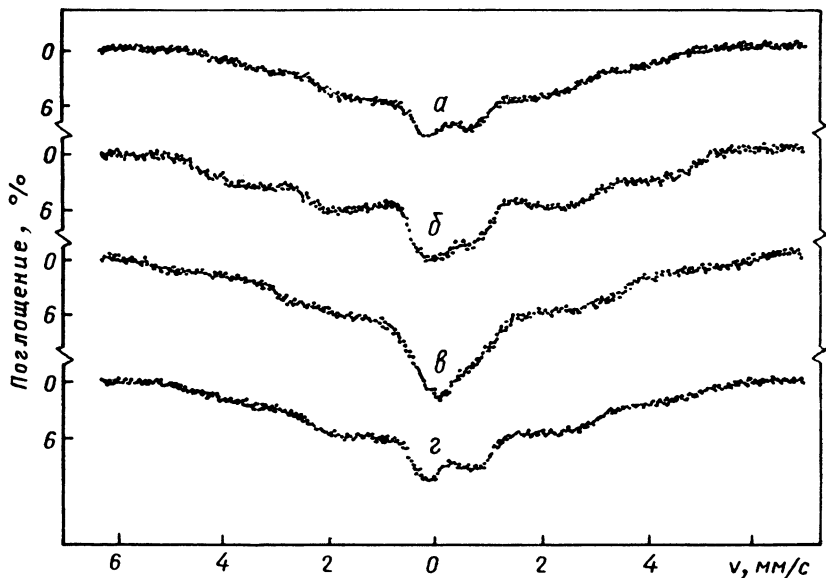


Рис. 16. ЯГР спектры сплава Fe — 30,4 % Ni — 1,5 % С после нагрева до 1180 °С с закалкой в воде (а) и последующей пластической деформацией с обжатием $\varepsilon = 40\%$ (в); нагрев до 1280 °С (б) с последующей деформацией на 95 % (з).

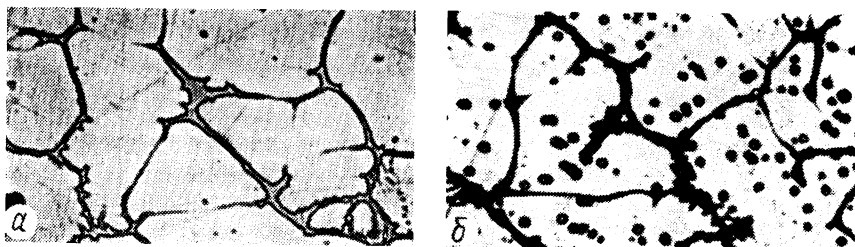


Рис. 17. Микроструктуры сплава Fe — 30,4 % Ni — 1,5 % С ($\times 500$): а — 1280 °С; б — после отжига при 800 °С.

Атомная и магнитная корреляция в Fe — Ni — С аустените. Согласно рассмотренным выше результатам исследования упорядочения в Fe — Ni сплавах с концентрацией менее 50 % Ni, можно достоверно полагать, что при отжиге железоникелевых сплавов с ГЦК решеткой инварного состава устанавливается ближний атомный порядок. Появление в ЯГР спектре слабаразрешенных компонент после отжига разупорядоченного сплава Fe — 30,6 % Ni (см. рис. 14, б, в) означает, что в результате перераспределения атомов увеличивалось число атомов никеля в ближнем окружении атомов железа. Идентичность сверхтонкой структуры ЯГР спектров сплава Fe — 30,6 % Ni после отжига при 500 и 900 °С объясняется тем, что при медленном охлаждении от 900 °С успевает произойти ближнее атомное упорядо-

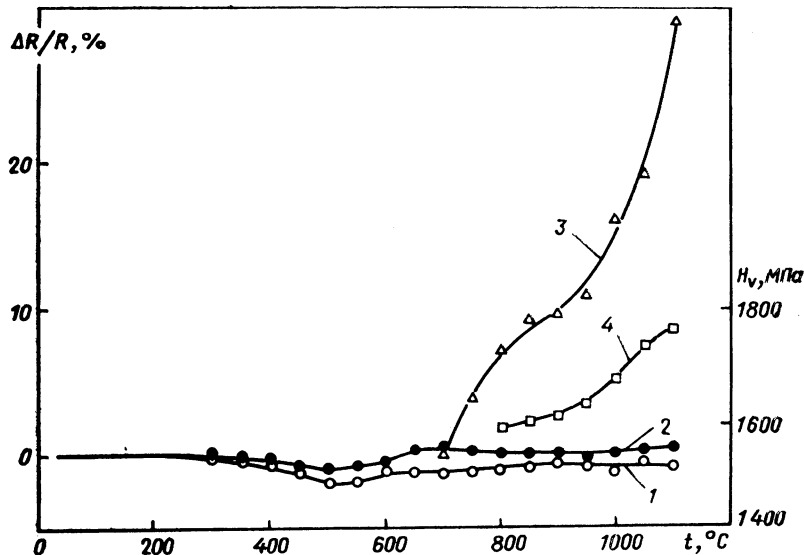


Рис. 18. Температурная зависимость относительного изменения электропроводности $\Delta R/R$ (кривые 1, 2, 4) и твердости H_v (кривая 3) сплава Fe — 30,4 % Ni — 1,5 % С при 20 °C:

1, 2 — медленное охлаждение (2 — повторный нагрев); 3, 4 — закалка в воде.

чение, максимум которого наблюдается вблизи 500 °C. Нагрев до 1100 °C с последующим резким охлаждением уменьшает степень ближнего порядка (см. рис. 14, г), однако полного разупорядочения не происходит.

Появление хорошо разрешенной сверхтонкой структуры в спектрах поглощения Fe — 30,4 % Ni — 1,5 % С аустенита (см. рис. 15, г—ж) можно объяснить увеличением степени ближнего порядка. Взаимосвязь магнитного упорядочения и ближнего атомного порядка подтверждается тем, что нагрев образцов до температур, близких к температуре плавления, и пластическая деформация, уменьшающие степень ближнего порядка, понижают интенсивность высокополевых компонент ЯГР спектров с одновременным увеличением центральной части спектра и усилением ее асимметрии (см. рис. 16) ².

Анализ спектра, полученного при температуре выше точки Кюри исследуемого сплава (рис. 19), как и в случае сплава Fe — 25,3 % Ni — 0,49 % С (см. п. 2.2.2), свидетельствует об отсутствии выделений или кластеров со структурой Fe_3NiC , поскольку в спектре не содержится дублет с $2\epsilon_d \approx 1,3$ мм/с от атомов железа в центрах граней

² Изменение интенсивностей линий спектров поглощения пластически деформированного железоникелевого сплава [123], сопровождаемое уменьшением намагниченности насыщения (ΔI_s -эффект [124, 125]), объяснялось в [123] влиянием дислокаций на величину обменного взаимодействия. Отметим, однако, что ΔI_s -эффект был только в упорядочивающихся сплавах и не наблюдался авторами [124, 125] в чистых металлах.

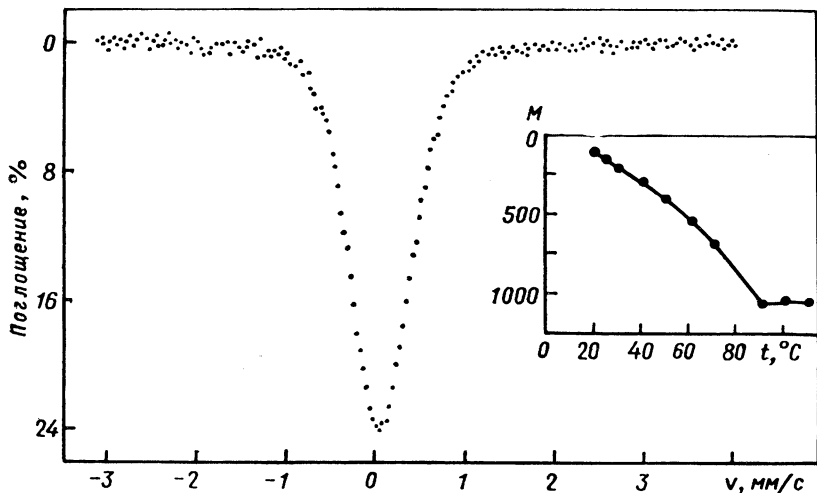


Рис. 19. ЯГР спектр закаленного в воде от 1100 °С сплава Fe — 30,4 % Ni — 1,5 % С:

съемка при 150 °С; справа — температурная кривая намагниченности (в усл. ед.) для того же сплава; $T_0 = 90$ °С.

сверхструктуры Me_4C . Симметричное уширение линии (см. рис. 19) не отличается от такового в спектре бинарных Fe — Ni сплавов [118] и может быть объяснено наличием ближнего магнитного порядка выше точки Кюри [1]. Следовательно, атомное упорядочение в сплаве Fe — 30,4 % Ni — 1,5 С ограничивается установлением ближнего порядка.

Роль углерода в атомной корреляции. Согласно данным измерений электросопротивления и твердости (см. кривые 3, 4 на рис. 18), а также микроструктурного исследования (см. рис. 17), с повышением температуры нагрева от 700 °С графит растворяется, и концентрация углерода в твердом растворе, фиксируемая резким охлаждением, увеличивается. Растворенный углерод интенсифицирует процесс установления ближнего атомного порядка (см. рис. 15, *г—ж*) и лишь нагрев выше 1100 °С вызывает частичное разупорядочение (см. рис. 16, *а, б*).

Итак, повышение концентрации углерода в твердом растворе приводит к тому, что вместо обычного для железоникелевых сплавов разупорядочения при температурах, превышающих 550 °С, в сплаве Fe — Ni — С наблюдается высокая степень ближнего порядка и упорядоченное состояние сохраняется при температурах до 1100 °С³.

Сведения о типе упорядочения атомов могут быть получены из анализа сверхтонкой структуры ЯГР спектров. Поскольку методика описания спектров исследуемого углеродистого сплава набором дискретных компонент малоэффективна из-за неоднородной магнитной структуры, для анализа был использован метод, в основе которого лежит вычисление функции распределения эффективного магнитного поля

³ Используя зависимость сверхтонкого магнитного поля от содержания никеля в железоникелевом сплаве, приведенную в [84], определили изменение степени ближнего порядка $\Delta\alpha = -0,07$.

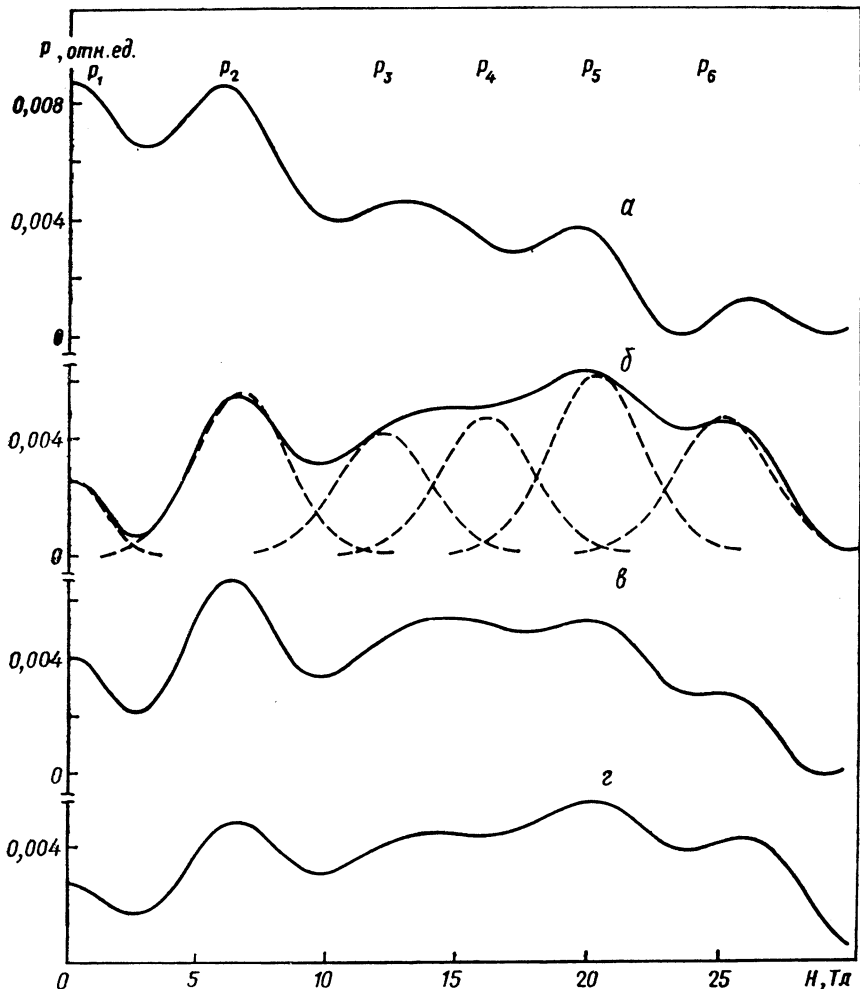


Рис. 20. Распределение сверхтонких магнитных полей для различных состояний сплава Fe — 30,4 % Ni — 1,5 % С:

а — отжиг при 800 °С; *б*, *в* — закалка соответственно от 1100 и 1180 °С; *г* — старение при 400 °С после закалки от 1180 °С. Кривую $P(H)$ для случая *б* аппроксимировали кривыми Гаусса. P_1 — P_6 — наиболее вероятные значения сверхтонких полей.

$P(H)$ [126]. Плотность вероятности $P(H)$ для различных состояний сплава представлена на рис. 20. Аппроксимация зависимости $P(H)$ кривыми нормального распределения с использованием метода наименьших квадратов позволила с минимальной невязкой выделить шесть компонент, соответствующих наиболее вероятным значениям сверхтонких полей: $P_1 (0 \pm 1,2)$, $P_2 (6,6 \pm 1,8)$, $P_3 (12,1 \pm 1,8)$, $P_4 (16,1 \pm 1,8)$, $P_5 (20,2 \pm 1,8)$, $P_6 (25,0 \pm 1,8)$ Тл, из которых P_3 , P_4 , P_5 , P_6 соответствуют ферромагнитному, а P_2 — по-видимому, антиферромагнитному упорядочению. Наличие в аустените атомов железа

с антиферромагнитным обменным взаимодействием ($\mu_B \approx 0,5$, $H_{св} \approx 5,9$ Тл) предполагалось Кондорским и Седовым [108] и Вейссом [109]. Гонзер и др. [127] получили доказательства существования антиферромагнетизма в сплаве Fe — 28 ат. % Ni — 3,0 ат. % С, применив съемку ЯГР спектров в продольном магнитном поле, ориентирующем антиферромагнитно упорядоченные спины перпендикулярно направлению приложенного поля. Компонента P_1 принадлежит атомам железа в парамагнитном состоянии.

После отжига при 500 °С в спектре преобладают парамагнитная и антиферромагнитная компоненты (рис. 20, а), что соответствует небольшой степени атомного упорядочения. Нагрев до 1100 °С с последующим резким охлаждением повышает интенсивность компонент $P_3 — P_6$ (рис. 20, б) вследствие увеличения количества атомов никеля в ближайшем окружении атомов железа. Уменьшение степени ближнего порядка при перегреве выше 1100 °С (рис. 20, в) сопровождается ростом компонент P_1 и P_2 и уменьшением $P_3 — P_6$. Последующее старение при 400 °С, способствующее росту числа связей Fe — Ni, снова увеличивает интенсивность высокополевых компонент (рис. 20, г).

Анализ распределения сверхтонких полей подтверждает предполагаемую связь ферромагнитной части спектра с атомами железа в субмикрообластях с повышенной концентрацией никеля. Парамагнитная и антиферромагнитная компоненты спектра принадлежат атомам железа, в ближайшем окружении которых находятся преимущественно атомы железа. Поскольку для существования парамагнитных атомов необходимо, чтобы размер областей, в которых преобладают связи Fe — Fe, был больше размера области поляризации электронов проводимости, полученный результат свидетельствует о распаде твердого раствора.

Отождествление высокополевой и низкополевой компонент спектра с атомами железа в субмикрообластях, обогащенных никелем и железом, подтверждается также положительным изомерным сдвигом ферромагнитной части спектра по отношению к центральной, вызывающим кажущуюся асимметрию линий $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$ (см. рис. 15, г — ж). Положительный сдвиг ферромагнитных компонент вызван заполнением *d*-полосы железа электронами атомов никеля, вследствие чего уменьшается зарядовая плотность *s*-электронов на ядрах железа.

Распад твердого раствора на субмикрообласти с повышенной концентрацией никеля и железа означает, что реализуется негомогенный ближний порядок. В случае ближнего расслоения (увеличения числа одноименных связей) атомы железа вытеснялись бы из областей, обогащенных никелем, с повышением степени ближнего порядка, что должно сопровождаться уменьшением интенсивности ферромагнитной части спектра. Однако по мере растворения С интенсивность высокополевых компонент увеличивается до 1100 °С и уменьшается лишь под действием факторов, способствующих случайному распределению атомов (перегрев, сильная пластическая деформация).

Развитие процесса ближнего упорядочения может быть представлено следующим образом. В системе Fe — Ni со стороны железа отсутствует сверхструктура Fe_3Ni и ближайшей по составу является

сверхструктура FeNi. Однако образование доменов FeNi в обогащенных никелем областях возможно лишь при температурах ниже 300 °С, что действительно наблюдается, когда необходимая для диффузии концентрация точечных дефектов обеспечивается облучением [128]. В нашем сплаве перераспределение атомов наблюдалось при температурах выше точки упорядочения, в связи с чем в обогащенных никелем субмикрообластях реализуется лишь ближнее упорядочение. Можно, по-видимому, утверждать, что в данном случае имеет место сочетание локальных эффектов ближнего упорядочения (Fe — Ni) и ближнего расслоения (Fe — Fe) при общей тенденции к увеличению числа связей Fe — Ni.

Поскольку никель повышает термодинамическую активность углерода в γ -железе, углерод в отсутствие дальнего порядка «предпочитает» области, обогащенные железом. Этот вывод соответствует также литературным данным [69] о полученной из термодинамических измерений разности энергий взаимодействия атомов углерода с атомами железа, ферромагнитно и антиферромагнитно упорядоченными ($v_{\gamma_2-C} - v_{\gamma_1-C} \cong \cong 0,65$ эВ). Возможно, существование парамагнитной компоненты в спектре сплава Fe — Ni — C вызвано уменьшением $s-d$ -обмена в этих областях благодаря присутствию углерода и, как следствие, разрушением антиферромагнитных связей Fe — Fe.

Таким образом, роль углерода в упорядочении железо-никелевых сплавов заключается не в образовании областей с дальним порядком, как полагали в [95—97], а в повышении степени ближнего упорядочения, сопровождающегося распадом твердого раствора на субмикрообласти, обогащенные никелем и железом.

2.2.5. Влияние углерода на инварные свойства железоникелевого сплава

В ряде работ (например, [129, 130]) установлено отрицательное влияние углерода на свойства железоникелевых инваров. С повышением концентрации углерода в сплаве, содержащем 36 % Ni, растет температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) в закаленном состоянии и увеличивается его прирост в результате старения. Естественно связать наблюдаемое влияние углерода с перераспределением атомов железа и никеля, учитывая, что элементы внедрения интенсифицируют процесс упорядочения. Однако в литературе нет единого мнения о роли атомного порядка в инварном эффекте. В обсуждавшейся выше модели Шлоссера [115] инварные свойства являются следствием ближнего упорядочения в Fe — Ni сплавах. Согласно [99], ближний порядок может лишь ослаблять явление инварности, безусловно, не являясь его причиной. Изложенные выше данные о взаимосвязи магнитного и атомного упорядочения в Fe — Ni — C сплаве позволяют предположить, что существует корреляция между инварными свойствами и степенью ближнего атомного порядка, вследствие чего влияние углерода на инварный эффект не является однозначным и зависит от концентрации никеля в сплаве [131].

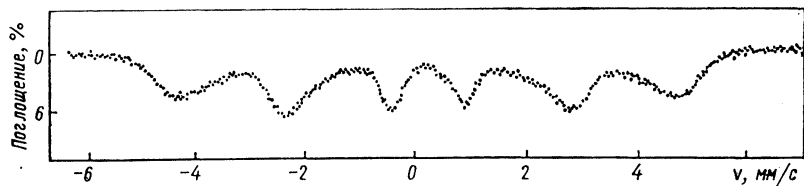


Рис. 21. ЯГР спектр сплава Fe — 36,0 % Ni.

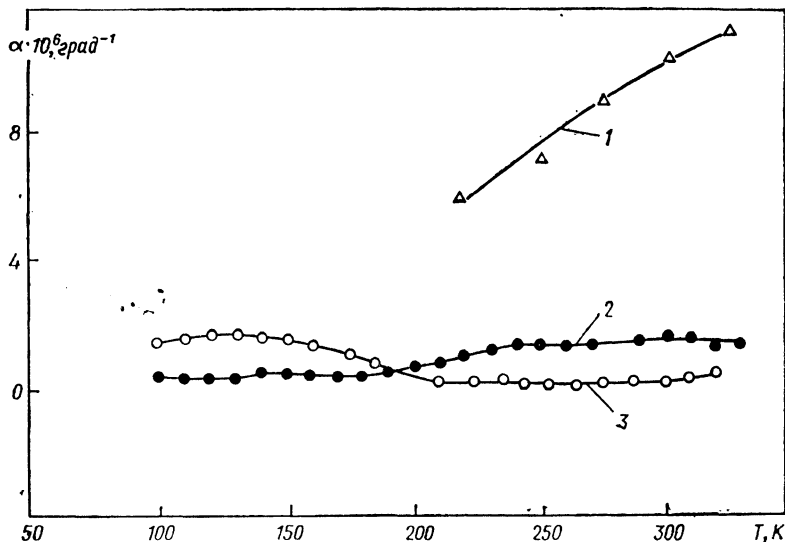


Рис. 22. Температурная зависимость ТКЛР сплавов:

1 — Fe — 30,6 % Ni [106]; 2 — Fe — 30,4 % Ni — 1,5 % C; 3 — Fe — 36,0 % Ni.

На рис. 21 приведен ЯГР спектр сплава Fe — 36,0 % Ni. Сравнение со спектром сплава Fe — Ni — C после термообработки, растворяющей графит (см. рис. 15, *ж*), свидетельствует о качественном подобии сверхтонких структур.

Зависимость ТКЛР исследуемых сплавов от температуры показана на рис. 22. Для бинарного сплава Fe — 30,6 % Ni ТКЛР сильно зависит от температуры (кривая 1), в то время как для сплава Fe — Ni — C с тем же содержанием никеля (кривая 2) ТКЛР относительно постоянен в температурном интервале 100—335 К и имеет существенно меньшее значение $((0,3 \div 1,4) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1})$, сравнимое с данными для инвара Н36 (кривая 3). Старение при 300 °С в течение 2 ч не повлияло на температурную зависимость ТКЛР сплава Fe — 30,4 % Ni — 1,5 % С. Таким образом, в отличие от данных [129, 130] в сплаве Н30 легирование углеродом улучшает инварные свойства.

Анализ существующих моделей инварного эффекта в Fe — Ni сплавах (см. п. 2.2.4) свидетельствует о том, что инварные свойства связаны с наличием атомов железа, проекция магнитного момента которых на направление спонтанной намагниченности резко изменяется

с температурой, что обеспечивает взаимную компенсацию объемных эффектов, вызванных термической дилатацией и изменением спонтанной объемной магнитострикции. Магнитная неоднородность, проявляющаяся в распределении сверхтонких полей в ЯГР спектре железоникелевого инвара и обусловленная набором z -проекций, контролирует ширину температурного интервала с относительно постоянным значением ТКЛР. Поскольку неоднородная магнитная структура вызвана изменением ближайшего окружения от узла к узлу кристаллической решетки из-за различного взаимодействия $\text{Fe} - \text{Fe}$, $\text{Fe} - \text{Ni}$, $\text{Ni} - \text{Ni}$, очевидна роль ближнего порядка в инварном эффекте.

Проанализируем с этой точки зрения данные на рис. 15, 21, 22. Причиной улучшения инварных свойств железоникелевого сплава с концентрацией никеля ниже 36 % при растворении углерода является увеличение степени ближнего порядка, приводящее к созданию магнитной неоднородности структуры, необходимой для проявления инварного эффекта.

С этих позиций наблюдавшееся авторами [129, 130] отрицательное влияние углерода в сплаве Н36 может быть объяснено тем, что введение углерода в сплав Н36 должно усиливать обменное взаимодействие вследствие увеличения степени ближнего порядка, приближая магнитное упорядочение к состоянию, характерному для $\text{Fe} - \text{Ni}$ сплавов с повышенным содержанием никеля, и ухудшать, таким образом, инварные свойства. Хотя нельзя отрицать определенной роли дилатации решетки в изменении углеродом сверхтонкой структуры и, следовательно, инварных свойств $\text{Fe} - \text{Ni}$ сплава, обнаруженный нами эффект нельзя объяснить на основании представлений (см., например, [132]), связывающих инварный эффект с зависимостью вторых моментов обменных интегралов $J_{\text{Fe}-\text{Fe}}$, $J_{\text{Fe}-\text{Ni}}$, $J_{\text{Ni}-\text{Ni}}$ от межатомного расстояния. Растворение 1,5 % С в сплаве $\text{Fe} - 30,4 \text{ \% Ni}$ повышает параметр решетки до $a = 3,632 \text{ \AA}$, что значительно превосходит параметр решетки инвара Н36 ($a = 3,59 \text{ \AA}$; см., например, [92]). Поскольку атомы углерода располагаются преимущественно в субмикрообластях, где преобладают связи $\text{Fe} - \text{Fe}$, ответственные, согласно [132], за инварный эффект, и, следовательно, локальная дилатация максимальна именно в этих областях, углерод в соответствии с моделью [132] должен всегда ухудшать инварные свойства железоникелевых сплавов, в то время как из эксперимента следует различное его влияние при пониженной и повышенной концентрациях никеля. Более того, понижение температуры (рис. 23) приводит к существенному смещению в сторону больших сверхтонких полей ферромагнитных компонент, обусловленных атомами железа с повышенным числом атомов никеля в ближайшем окружении. При этом парамагнитная и антиферромагнитная компоненты, соответствующие связям $\text{Fe} - \text{Fe}$, практически не изменяют интенсивности (ср. с рис. 20, в). Таким образом, термическая дилатация компенсируется магнитострикцией субмикрообластей, характеризующихся преобладанием связей $\text{Fe} - \text{Ni}$, а не $\text{Fe} - \text{Fe}$.

Отметим также, что исходя из представлений о роли ближнего порядка в инварном эффекте можно объяснить влияние пластической деформации на ТКЛР. Деформирование сплава $\text{Fe} - 30,4 \text{ \% Ni}$ —

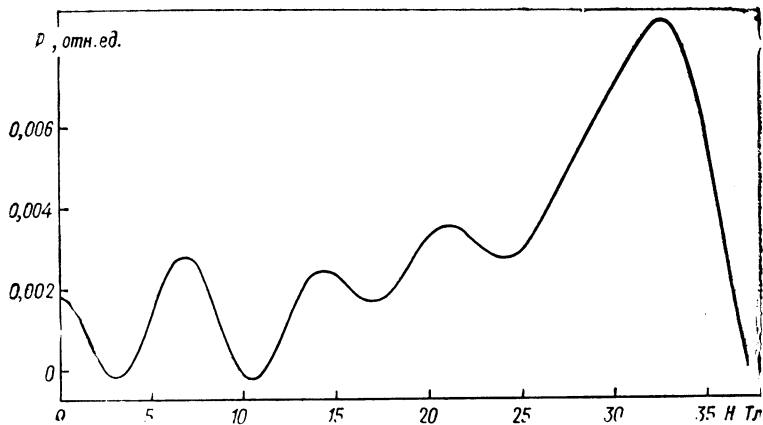


Рис. 23. Распределение сверхтонких полей в сплаве Fe — 30,4 % Ni — 1,5 % С после закалки от 1180 °С. Съемка при 77 К.

1,5 % С повышает ТКЛР вследствие частичного разупорядочения. В то же время пластическая деформация сплава Н36 несколько улучшает, по данным [133], инварные свойства. Учитывая, что деформация сплава Н36 уменьшает магнитный [123] и атомный порядок, можно сделать вывод, что степень ближнего упорядочения, реализуемая при термообработке инвара Н36, не является оптимальной для проявления инварного эффекта, следовательно, оптимальные инварные свойства в принципе могут быть получены в сплаве с несколько меньшим содержанием никеля.

Таким образом, процесс ближнего упорядочения улучшает или ухудшает инварные свойства в зависимости от концентрации никеля в сплаве и влияние углерода на инварный эффект может рассматриваться с позиций атомной корреляции.

2.3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА В Fe—Mn—C АУСТЕНИТЕ

Как указывалось выше, выполненные до настоящего времени месбауэровские исследования [27, 134] приводят к выводу, что марганец не влияет на характер распределения углерода в аустените, поскольку, как и для нелегированного аустенита, интегральная интенсивность дублета в ЯГР спектре Fe — Mn — С аустенита близка к расчетной доле атомов Fe_C при условии, что атомы углерода занимают позиции, максимально удаленные друг от друга. Согласно [25], атомы углерода распределены случайно в Fe — Mn — С аустените. Однако ряд экспериментальных данных позволяет предположить наличие концентрационных субмикронеоднородностей в Fe — Mn — С аустените. В работах [135, 136] показано, что марганцевый углеродистый аустенит не стабилен, и при выдержках в области 550 °С наблюдается выделение карбида цементитного типа. Данные [126, 138] свидетельствуют о том, что в бинарных сплавах Fe — Mn имеет место тенденция к распаду твердого раствора (ближнему расслоению). Применим к анализу вли-

яния марганца на распределение углерода в аустените методику, использованную в п. 2.2.1.

Условием существования атомов железа, имеющих в ближайшем окружении два (и более) атомов углерода, является неравенство (2.2.13). Равновесные значения $P_{\text{Fe}-\text{C}}$ были вычислены путем численного решения системы уравнений (2.2.11) — (2.2.11б). Значения величин ω_{FeMnC} , ω_{FeMn} , ω_{CO} , ν_{FeC} , ν_{MnC} рассчитаны В. Н. Бугаевым и В. А. Татаренко с использованием экспериментальных данных о концентрационной зависимости температуры распада твердого раствора [139], постоянных упругости Fe — Mn сплавов [140] и коэффициентах концентрационного расширения γ -железа при растворении углерода и марганца [141]: $\nu_{\text{FeC}} = 1,69$ эВ; $\nu_{\text{MnC}} = 1,41$ эВ; $\omega_{\text{FeMnC}} = -0,28$ эВ; $\omega_{\text{FeMn}} = -1,17$ эВ, $\omega_{\text{CO}} = 0,06$ эВ.

Из асимптотического анализа уравнений (2.2.11) — (2.2.11б) следует, что при достаточно высоких температурах, когда одновременно

$$T \gg \frac{|1 + \Theta(\omega'_{\text{FeMn}})| |\omega'_{\text{FeMn}}|}{2k_B}, \quad (2.3.1)$$

$$T \gg \frac{|1 + \Theta(\omega'_{\text{CO}})| |\omega'_{\text{CO}}|}{2k_B}, \quad (2.3.1a)$$

$$T \gg \frac{|1 + \Theta(|c_{\text{C}} - c_{\text{Mn}}|)| \left[5 - \frac{2}{c_{\text{Fe}}} \Theta(\omega'_{\text{FeMn}}) - \frac{2}{c_{\text{O}}} \Theta(\omega'_{\text{CO}}) \right] |\omega_{\text{FeMnC}}|}{2k_B}, \quad (2.3.1б)$$

где $\omega_{\text{FeMn}} = \omega_{\text{FeMn}} + \omega_{\text{FeMnC}} \frac{c_{\text{O}}}{c_{\text{Fe}}}$; $\omega'_{\text{CO}} = \omega_{\text{CO}} + \omega_{\text{FeMnC}} \frac{c_{\text{Mn}}}{c_{\text{C}}}$; вероятности $P_{\text{Fe}-\text{Mn}} \rightarrow c_{\text{Mn}}$, $P_{\text{C}-\text{C}} \rightarrow c_{\text{C}}$, $P_{\text{Fe}-\text{C}} \rightarrow c_{\text{C}}$, т. е. атомы примеси как на узлах, так и на междоузлиях располагаются хаотически, причем даже при $\omega_{\text{FeMnC}} \neq 0$ размещение атомов Fe и Mn на узлах не влияет на размещение атомов C на междоузлиях. В соотношениях (2.3.1)

$$\Theta(a) = \begin{cases} 1, & \text{если } a > 0, \\ 0, & \text{если } a \leq 0. \end{cases}$$

Для другой предельной ситуации, когда одновременно

$$T \ll \frac{|1 + \Theta(\omega_{\text{FeMn}})| |\omega_{\text{FeMn}}|}{2k_B}, \quad (2.3.2)$$

$$T \ll \frac{|1 + \Theta(\omega_{\text{CO}})| |\omega_{\text{CO}}|}{2k_B}, \quad (2.3.2a)$$

$$T \ll \frac{|1 + \Theta(|c_{\text{C}} - c_{\text{Mn}}|)| \left[5 - \frac{2}{c_{\text{Fe}}} \Theta(\omega_{\text{FeMn}}) - \frac{2}{c_{\text{O}}} \Theta(\omega_{\text{CO}}) \right] |\omega_{\text{FeMnC}}|}{2k_B}, \quad (2.3.2б)$$

в рассматриваемом случае $\omega_{\text{FeMn}} < 0$ вероятность $P_{\text{Fe}-\text{C}} \rightarrow \frac{c_{\text{C}} - c_{\text{Mn}}}{c_{\text{Fe}}}$, если $0 < c_{\text{Mn}} \leq c_{\text{C}} < 1/2$, или $P_{\text{Fe}-\text{C}} \rightarrow 0$, если $0 < c_{\text{C}} \leq c_{\text{Mn}} < 1/2$; при этом атомы марганца будут «стремиться» окружить себя атомами углерода в максимально возможном количестве ближайших междоузлий⁴. Вероятность $P_{\text{Fe}-\text{Mn}}$ будет приближаться к нулю, если $\omega_{\text{FeMn}} < 0$, что соответствует тенденции к ближнему расслоению бинарного сплава Fe — Mn, наблюдаемой в эксперименте [137, 138]. Вероятность $P_{\text{C}-\text{C}}$ будет стремиться к нулю при выполнении условий (2.3.2) — (2.3.2б), если $\omega_{\text{CO}} > 0$, что отвечает состоянию с полным ближним упорядочением в междоузельной подсистеме атомов С — О и может быть обеспечено при достаточно сильном взаимном отталкивании атомов С. При сравнительно слабом отталкивании, отсутствии взаимодействия и притяжении между атомами С, когда $\omega_{\text{CO}} < 0$, $P_{\text{C}-\text{C}}$ будет стремиться к единице, т. е. в подсистеме С — О будет тенденция к ближнему расслоению.

До сих пор мы рассматривали корреляцию в замещении атомами узлов и междоузлий в предположении макроскопической однородности исследуемой системы. Учтем теперь возможность существенно неоднородного равновесного состояния даже при температурах, значительно превышающих точку перехода в гомогенное упорядоченное состояние. В частности, такое состояние может быть двухфазным, т. е. система может состоять из областей больших размеров по сравнению с межатомным расстоянием, характеризующихся различными значениями концентраций отдельных компонент. Например, сосуществующими могут быть две фазы, одной из которых (т. е. первой) является неупорядоченный твердый раствор, а другой (т. е. второй) — либо также неупорядоченный твердый раствор измененной концентрации, либо химическое соединение (вообще говоря, нестехиометрического состава) внедренных атомов с атомами, занимающими узлы решетки. По крайней мере, в определенном температурном интервале объемы сосуществующих в равновесии фаз могут существенно различаться. Так, объем, приходящийся на первую фазу, может значительно превышать суммарный объем второй фазы. Именно в этом случае, на котором мы сосредоточим внимание, результаты теории, изложенной в п. 2.2.1 и в начале настоящего параграфа, применимы для анализа межатомной корреляции в первой фазе (твердом растворе) с учетом того, что концентрация компонент в ней отличается от среднего (по всему объему) состава исследуемой неоднородной системы. Для оценки равновесных составов указанных двух фаз можно воспользоваться основными результатами теории, развитой М. А. Кривоглазом и А. А. Смирновым [142, 143].

Рассмотрим случай, когда из неупорядоченного твердого раствора А — В — С с ГЦК решеткой выпадает химическое соединение С с А и В, причем состав его таков, что на s атомов А и В, располагающихся

⁴ При $\omega_{\text{ABC}} > 0$ условия (2.3.2) — (2.3.2б) приводят к $P_{\text{A}-\text{C}} \rightarrow c_{\text{C}}/c_{\text{A}}$ как в п. 2.2.1 для системы Fe — Ni — С (атомы железа «стремятся» окружить себя атомами углерода).

на узлах кристаллической решетки, идентичной решетке твердого раствора, приходится r атомов С и $s - r$ атомов О в октаэдрических междоузлиях. Обозначим $c_\alpha^0 = N_\alpha^0/N^0$ среднюю относительную концентрацию атомов сорта α ($\alpha = A, B, C, O$) в системе $A - B - C$ (N_α^0 — полное число атомов сорта α ; N^0 — полное число узлов в ГЦК решетке системы $A - B$). Используя также обозначения $N_A^{(i)}$, $N_B^{(i)}$, $N_C^{(i)}$, $N_O^{(i)}$ соответственно для чисел атомов А, В, С, О в i -й фазе ($i = 1, 2$), определяем относительные атомные концентрации элементов А, В, С, О в i -й фазе:

$$C_\alpha^{(i)} = \frac{N_\alpha^{(i)}}{N^{(i)}}, \quad c_A^{(i)} + c_B^{(i)} = 1, \quad c_C^{(i)} + c_O^{(i)} = 1, \quad (2.3.3)$$

где $N^{(i)} = N_A^{(i)} + N_B^{(i)}$ — полное число узлов ГЦК решетки, относящихся к i -й фазе. Очевидно, что $N^{(1)} + N^{(2)} = N^0 = N_A^0 + N_B^0$. Рассмотрим случай, когда в выпадающем химическом соединении ($A_{c_A^{(2)}} \times B_{1-c_A^{(2)}}$) ($C_\gamma O_{1-\gamma}$), где $\gamma = r/s$, в условиях теплового равновесия

относительно мало атомов А, т. е. $N_A^{(2)} \ll N^{(2)}$ (и соответственно $c_A^{(2)} \ll 1$), и также сравнительно мал суммарный вклад энергии взаимодействия соседних атомов С в парах (если таковые имеются) в конфигурационную часть энергии неупорядоченного твердого раствора первой фазы (вследствие предполагаемой малости концентрации атомов С в этой фазе: $c_C^{(1)} \ll 1$). Тогда отношение $\rho \equiv N^{(1)}/N^{(2)}$ суммарных чисел атомов А и В в первой и второй фазах (находящихся в равновесии при температуре T , более низкой, чем температура потери устойчивости однофазной ГЦК системы $A - B - C$, т. е. исходного неупорядоченного твердого раствора $A - B - C$ с составом c_α^0 ($\alpha = A, B, C, O$))

$$\rho = \frac{\gamma - c_C^0}{c_C^0 - c_C^{(1)}}, \quad (2.3.4)$$

т. е. удовлетворяет так называемому правилу рычага. Величина $c_C^{(1)}$ связана с $c_A^{(1)}$ соотношением [142, 143]

$$c_C^{(1)} = \frac{1}{(1 - c_A^{(1)})^{1/\gamma}} \left\{ 1 + c_A^{(1)} \left[\exp\left(\frac{w_{ABC}}{k_B T}\right) - 1 \right] \right\} \times \\ \times \exp \left\{ \frac{6[(v_{BB}^{\text{ch}} - v_{BB}) + (v_{BC}^{\text{ch}} - \gamma v_{BC}) - (v_{BO}^{\text{ch}} - \gamma v_{BO}) + v_{AB} c_A^{(1)})]}{\gamma k_B T} \right\}, \quad (2.3.5)$$

где $v_{\alpha\beta}^{\text{ch}}$ — энергия взаимодействия соседних атомов α и β в указанном химическом соединении.

Соотношение (2.3.5) позволяет определить температуру, при которой начинается выделение химического соединения, когда в первый момент $c_A^{(1)} = c_A^{(0)}$ и $c_C^{(1)} = c_C^{(0)}$ (при $N^{(2)} = 0$), и соответственно получить уравнение семейства кривых распада при различных фиксированных c_A^0 : $T_d = T_d\{c_C^{(1)}(c_A^0)\}$. Кроме того, появляется возможность

определить

$$c_A^{(2)} = (1 + \rho) c_A^0 - \rho c_A^{(1)} \quad (2.3.6)$$

при известных значениях $c_A^{(1)}$, найденных в результате решения соответствующих уравнений теплового равновесия [142, 143], и при заданных T и P сравнить удельные (приходящиеся на каждую из N^0 примитивных элементарных ячеек ГЦК системы А — В) свободные энергии системы А — В — С в указанных двухфазном и неупорядоченном однофазном состояниях. Естественно, что для этого необходимо знать численные значения параметров $v_{\alpha\beta}$ и $v_{\alpha\beta}^{\text{ch}}$. В дальнейшем для простоты будем считать, что $v_{\alpha\beta}^{\text{ch}} = v_{\alpha\beta}$ ($\alpha = \text{A, B, } \beta = \text{C, O}$), $v_{\alpha\beta}^{\text{ch}} = v_{\alpha\beta}$ ($\alpha = \text{A, B}$).

Соотношения (2.3.4) и (2.3.5) имеют исключительную важность для составления критериев применимости теории, развитой авторами [142], в указанном выше аспекте исследования корреляционных эффектов в расположении атомов в конкретных гетерогенных неупорядоченных твердых растворах: $\rho \gg 1$. Это либо с необходимостью

$$c_C^0 \ll \gamma, \quad (2.3.7)$$

и тогда $c_C^{(1)}$ должно быть таким, что

$$c_C^0 > c_C^{(1)} \gg 2c_C^0 - \gamma, \quad (2.3.7a)$$

либо с необходимостью

$$c_C^0 \gg \gamma, \quad (2.3.8)$$

и тогда соответственно для $c_C^{(1)}$ должны выполняться условия

$$c_C^0 < c_C^{(1)} \ll 2c_C^0 - \gamma. \quad (2.3.8a)$$

Информация о распределении углерода в Fe — Mn — C аустените получена нами в результате идентификации компонент ЯГР спектра, экспериментального определения доли атомов железа с углеродом в ближайшем окружении и сравнения результатов расчета относительного количества связей Fe — C $N_{\text{Fe-C}}/N$ с величиной $K' = N_{\text{Fe-C}}/N$ согласно условию (2.2.13).

ЯГР спектр сплава Fe — 1,7 % Mn — 1,67 % C (рис. 24) отличается от спектра Fe — Ni — C аустенита лишь меньшим уширением центральной компоненты, в связи с чем, как и в Fe — Ni — C аустените, в ближайшем окружении атомов железа следует ожидать только наличия одиночных атомов углерода или пар C — C в соседних междоузлиях.

Поскольку Fe — Mn — C аустенит склонен к распаду твердого раствора [135], была применена теория Кривоглаза — Смирнова, основные результаты которой изложены выше. Температуру начала распада твердого раствора $T_d = 1793$ К вычислили, используя (2.3.6) и приведенные в начале параграфа значения параметров v , ω , ω . Значение T_d находится выше выбранной в эксперименте температуры нагрева сплава 1373 К. Это означает, что в исследуемом сплаве закалкой от 1373 К фиксируется равновесное гетерогенное состояние твердого

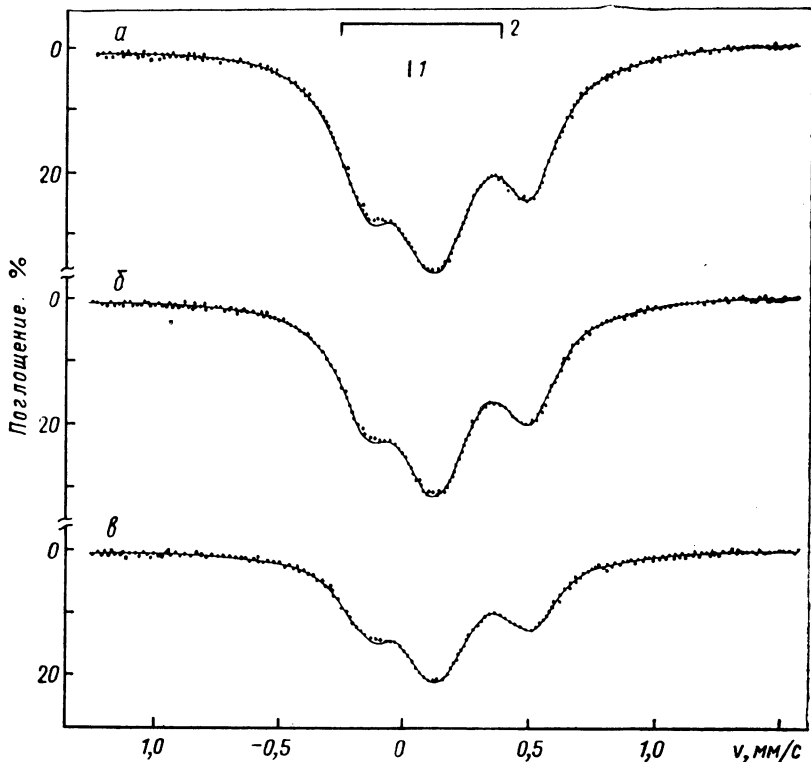


Рис. 24. ЯГР спектры сплава Fe — 1,7 % Mn — 1,67 %C:

a — толщина образца 24,5 мм; б — 20 мм; в — 18 мм.

раствора, содержащего кластеры («химическое соединение») типа $(\text{Fe}_{c_{\text{Fe}}^{(2)}}\text{Mn}_{c_{\text{Mn}}^{(2)}})\text{C}_\gamma$.

Для определения равновесных относительных атомных концентраций компонент в кластерах $c_\alpha^{(2)}$ и межкластерной области твердого раствора $c_\alpha^{(1)}$ ($\alpha = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{C}$) при температуре 1373 К использовались формулы (2.3.4) — (2.3.6) и уравнения теплового равновесия, приведенные в [142, 143]. В результате получено:

$$\begin{aligned} c_{\text{Fe}}^{(1)} &= 9,99 \cdot 10^{-1}; & c_{\text{Mn}}^{(1)} &= 8,9 \cdot 10^{-5}; & c_{\text{C}}^{(1)} &= 7,5 \cdot 10^{-2}; \\ c_{\text{Fe}}^{(2)} &= 7,9 \cdot 10^{-3}; & c_{\text{Mn}}^{(2)} &= 9,92 \cdot 10^{-1}; & c_{\text{C}}^{(2)} &= 2,94 \cdot 10^{-1}. \end{aligned}$$

Доля узлов, приходящихся на кластеры и межкластерную область, соответственно будет $N^{(2)}/N^0 = 1,86 \cdot 10^{-2}$ и $N^{(1)}/N^{(0)} = 9,82 \cdot 10^{-1}$. Поскольку количество атомов в кластерах и тем более концентрация железа в них низки, обнаружение компоненты от них в ЯГР спектре практически невозможно, следовательно, обнаружимый вклад в ЯГР спектр исследуемого сплава Fe — Mn — C дают лишь атомы железа из межкластерной области. На основании мессбауэровских данных и

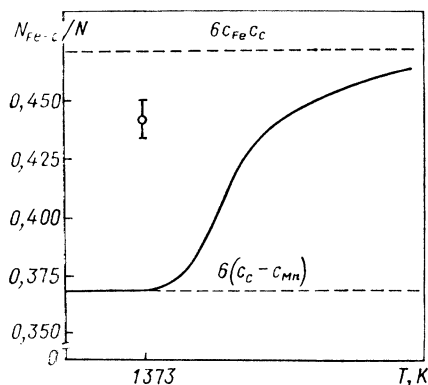


Рис. 25. Температурная зависимость числа связей Fe — C и экспериментальное значение $N_{\text{Fe-C}}/N$ для сплава Fe — 1,7 % Mn — 1,67 % C:

$6c_{\text{Fe}}c_{\text{C}}$ и $6(c_{\text{C}} - c_{\text{Mn}})$ — предельные равновесные значения числа связей Fe — C соответственно при $T \rightarrow \infty$ и $T \rightarrow 0$.

$N_{\text{Fe-C}}^{(1)}/N^{(1)} = 6 c_{\text{Fe}}^{(1)} P_{\text{Fe-C}}^{(1)} = 0,4501$ для 1373 К. Установлено также, что в отличие от Fe — Ni — C сплава в данном случае величина $N_{\text{Fe-C}}^{(1)}/N^{(1)}$ нелинейно возрастает с температурой и стремится от минимального значения при $T = 0\text{ К}$ $6(c_{\text{C}}^{(1)} - c_{\text{Mn}}^{(1)})$ к максимальному $6c_{\text{C}}^{(1)}c_{\text{Fe}}^{(1)}$ при высоких температурах, когда отсутствует корреляция в замещении атомами узлов и междоузлий. Однако различие между двумя предельными значениями невелико для данных концентраций $c_{\text{Fe}}^{(1)}$, $c_{\text{Mn}}^{(1)}$ и $c_{\text{C}}^{(1)}$.

Поскольку полученные значения $K' = N_{\text{Fe-C}}/N^{(1)}$ и $N_{\text{Fe-C}}^{(1)}/N^{(1)}$ совпадают, согласно условию (2.2.13), полученный результат означает, что в междоузельной области нет атомов железа с парами атомов углерода в первой координационной сфере ($N_{\text{Fe-C}}^{(1)}/N^{(1)} \simeq 0$) и дублет в ЯГР спектре исследуемого сплава Fe — 1,7 % Mn — 1,67 % C соответствует атомам Fe_C , имеющим в ближайшем окружении один атом углерода.

Физической причиной отсутствия пар атомов углерода в ближайшем окружении атомов железа в обедненном твердом растворе является более сильное отталкивание углерода атомами железа по сравнению с атомами марганца. Однако вероятность обнаружения одного атома углерода в ближайшем окружении другого атома углерода, с достоверностью находящегося в данном междоузлии в междоузельной области $P_{\text{C-C}} = 0,177$ (для $T = 1373\text{ К}$), превышает значение вероятности для случайного распределения углерода $P_{\text{C-C}}^{\text{сл}} \simeq c_{\text{C}}^{(1)} \simeq 0,075$, что в сочетании с результатом $N_{\text{Fe-C}}^{(1)}/N^{(1)} = 0$ означает наличие скопленных атомов углерода вблизи атомов марганца.

Заметим, что без учета гетерогенного состояния исследуемого Fe — Mn — C аустенита, используя средние концентрации c_{α}^0 при вычис-

результатов расчета по (2.2.13) можно получить информацию о распределении атомов углерода в междоузельной области. Для этого в результате экстраполяции относительной площади компоненты спектра Fe_C на нулевую толщину и учета различия в вероятности поглощения γ -квантов f'_{FeO} и f'_{FeC} (см. табл. 1.5.1) определили значение $K' = N_{\text{Fe-C}}/N = 0,451$. В пределах погрешности эксперимента K' мало отличается от K . Численно решая систему уравнений (2.2.11) для $c_{\text{A}} = c_{\text{Fe}}^{(1)}$, $c_{\text{B}} = c_{\text{Mn}}^{(1)}$, $c_{\text{C}} = c_{\text{C}}^{(1)}$ (в уравнениях (2.2.11) вместо A, B, C соответственно проставлены Fe, Ni, C), получили значение вероятности $P_{\text{Fe-C}}$ и соответствующее относительное количество связей

лении относительного количества связей Fe — C, получаем соотношение экспериментального значения $K' = K_{\text{Fe}}^0 = 0,443$ и расчетного $N_{\text{Fe-C}}/N$, противоречащее выражению (2.2.13) и не имеющее физического смысла (рис. 25).

Таким образом, результаты теоретического и экспериментального исследования сплава Fe — Mn — C свидетельствуют о субмикронеоднородности распределения атомов марганца и углерода: об образовании кластеров, характеризующихся высокой концентрацией атомов марганца ($c_{\text{Mn}}^{(2)} = 0,992$) и углерода ($c_{\text{C}}^{(2)} = \gamma = 0,295$), и распределении атомов углерода главным образом вблизи атомов марганца в междоузельной области. Полученные данные не подтверждают существующих представлений об идентичности характера распределения углерода в Fe — C и Fe — Mn — C аустените, но качественно согласуются с данными о понижении марганцем термодинамической активности углерода в аустените.

2.4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ УГЛЕРОДА И АЗОТА С ДЕФЕКТАМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ АУСТЕНИТА

Выше мы исследовали лишь распределение углерода в твердом растворе, не касаясь возможной роли дефектов кристаллического строения аустенита в образовании концентрационных субмикронеоднородностей. Взаимодействие примесей внедрения с дислокациями в γ -железе представляет, в частности, интерес для анализа упругих свойств холоднодеформированного аустенита. Распространенным является представление о слабом взаимодействии внедренных атомов с дислокациями в ГЦК решетке, основанное на преимущественном вкладе упругого взаимодействия в энтальпию связи дислокаций с примесями и малой величине этого вклада для широких дислокаций в ГЦК кристаллах. Измерения амплитуднозависимого внутреннего трения (АЗВТ) в сплаве 40Н30 дали значение эффективной («кажущейся») энтальпии связи атомов углерода с дислокациями порядка 0,1 эВ [144]. Отметим, однако, что в данном сплаве практически весь углерод находится в форме графита в температурном интервале съемки АЗВТ и может быть растворен в аустените лишь с помощью высокотемпературной закалки.

Нами исследовано взаимодействие атомов углерода и азота с дислокациями в аустенитных сталях, содержащих 20 % Cr, 16 % Ni, 6 % Mn, 3 % Mo и 0,14 % C (или 0,13; 0,25; 0,36; 0,52 % N).

Для определения энтальпии связи дислокаций с примесями применяли две модели: В. И. Саррака [145] и Гранато и Люкке [146]. Согласно [145], при температурах выше температуры конденсации дислокационных атмосфер в области АЗВТ между первой и второй критическими амплитудами рассеяния энергии, определяемое по тангенсу угла наклона кривых ($\Delta\delta/\Delta\epsilon$), зависит от степени закрепления дислокаций примесными атомами внедрения, а именно, обратно пропорционально концентрации примесей на дислокациях. Выше температуры конденсации дислокационных атмосфер концентрация

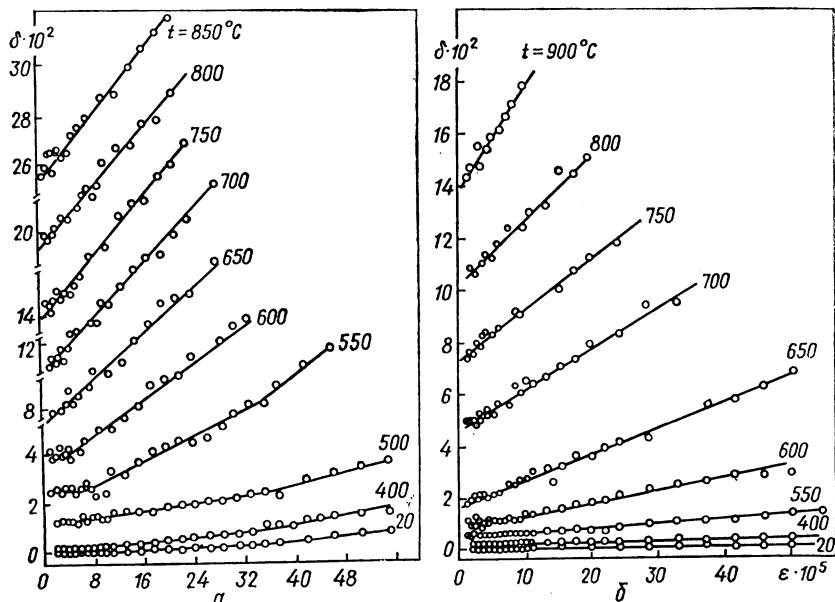


Рис. 26. Кривые АЗВТ для стали 14X20N16Г6, содержащей 0,14 % С (а), и стали X20N16АГ6 с 0,13 % N (б).

примеси на дислокациях описывается зависимостью Коттрелла

$$c = c_0 \exp \frac{U}{k_B T} \quad (2.4.1)$$

(все обозначения общепринятые), откуда следует, что из наклона зависимости $\ln (\Delta \delta / \Delta \epsilon)$ от обратной температуры может быть определено значение эффективной энтальпии связи примесей внедрения с дислокациями.

Модель Гранато и Люкке [146] является обобщением ранее предложенной модели этих авторов [142] для интервала температур. В [146] получено выражение для логарифмического декремента

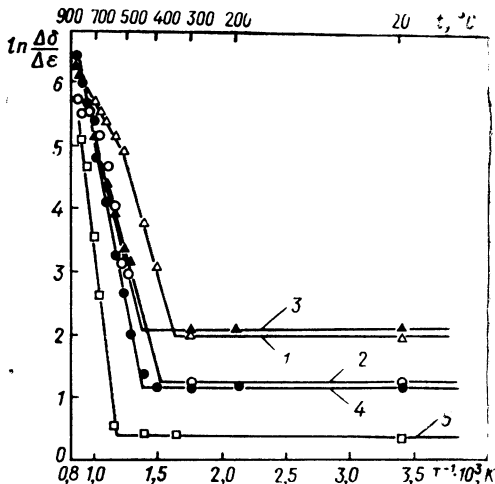
$$\frac{\delta}{\delta_m} = \frac{\nu}{\omega} \left(\frac{3\pi k_B T}{2U} \right)^{1/2} \left(\frac{l^3 \sigma_0^2}{U_0 G} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{4}{3} \frac{U_0}{k_B T} \sqrt{\frac{U_0 G}{l^3}} \frac{1}{\sigma_0} \right), \quad (2.4.2)$$

где ν — частота попыток ($\sim 10^{10} \text{ с}^{-1}$); l — расстояние между точками закрепления (примесными атомами); $\sigma_0 = \sigma / \sin \omega t$; U_0 — энергия активации отрыва дислокации от примесного атома. Эффективная энергия активации $U_{\text{эфф}} = \frac{4}{3} U_0 \sqrt{U_0 G / l^3} / \sigma$. Таким образом, формула Гранато и Люкке

$$\frac{\delta}{\delta_m} = \frac{\nu}{\omega} \left(\frac{8\pi k_B T U_0}{3U_{\text{эфф}}^2} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{U_{\text{эфф}}}{k_B T} \right) \quad (2.4.3)$$

Рис. 27. Обработка данных АЗВТ в координатах $\ln (\Delta\delta/\Delta\epsilon)$, $1/T$ для стали с содержанием:

1 — 0,14 % С; 2 — 0,13 % N; 3 — 0,25 % N;
4 — 0,36 % N; 5 — 0,52 % N



отличается от формулы (2.4.1), в соответствии с которой обрабатываются кривые АЗВТ в модели В. И. Саррака, лишь наличием энthalпии активации и температуры в предэкспоненциальном множителе. При построении кривых в координатах $\ln (\Delta\delta/\Delta\epsilon)$, $1/T$ это приведет к отклонению от линейной зависимости при высоких температурах, пропорциональному $\ln (k_B T/U_{эфф})$. Отклонение при $U_{эфф} \sim 1$ эВ и $k_B T \sim 0,1$ эВ (при 1000 К) составит менее 10 %. Следовательно, оценки $U_{эфф}$ по обеим моделям должны совпадать.

Прежде чем перейти к экспериментальным данным, отметим, что в настоящее время нет единого мнения о механизме рассеяния энергии в области АЗВТ. Укажем в качестве примера на модель Е. Ф. Дударева и др. [148], в которой АЗВТ описывается как результат микропластической деформации, обусловленной зарождением и последующим перемещением дислокаций (выше амплитуды $\epsilon_{кр1}$) и распространением скольжения от зерна к зерну (выше амплитуды $\epsilon_{кр2}$), а также модель [149, 150], в которой рассматривается термоактивированный отрыв дислокаций от примесных атомов.

Мы полагаем, что модели [145, 146] лучше соответствуют экспериментальным данным для концентрированных твердых растворов.

Таблица 2.4.1.
Взаимодействие атомов углерода и азота с дислокациями в аустените

Содержание примесей, мас. % (на основе X20Ni16Cr)	$U_{эфф}$ св
0,14 % С	0,50
0,13 % N	0,64
0,25 % N	0,67
0,36 % N	0,88
0,52 % N	1,25

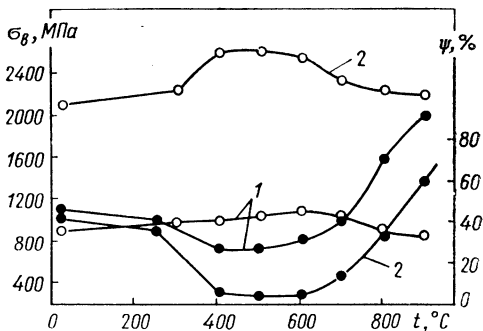


Рис. 28. Влияние температуры деформационного старения на предел прочности (○) и относительное сужение (●) стали:

1 — X20Ni16Ag с 0,13 % N; 2 — X20Ni16Ag3Mn с 0,36 % N.

На рис. 26 представлены кривые АЗВТ для углеродистого и азотистого аустенита. Наклон кривых ($\Delta\delta/\Delta\epsilon$) на участке АЗВТ, как указывалось выше, обратно пропорционален степени закрепления дислокаций. Характер полученных кривых свидетельствует о более сильном блокировании дислокаций атомами азота, чем углерода. Обработка в координатах $\ln(\Delta\delta/\Delta\epsilon)$, $1/T$ (рис. 27) позволяет определить эффективную энтальпию связи примесных атомов с дислокациями (табл. 2.4.1). Полученные значения сравнимы с энтальпией связи атомов углерода, азота с дислокациями в α -железе (см. гл. 4). Косвенной проверкой значимости взаимодействия примесей внедрения с дислокациями в аустените может служить исследование деформационного старения аустенита стали. На рис. 28 показано изменение предела прочности и относительного сужения разных сталей после деформации волочением на 36 % и последующего старения. Упрочнение и снижение пластичности начинаются с температур старения выше 300 °С, в то время как выделение нитридов при нагреве азотистого аустенита обычно фиксируют при температурах выше 600 °С. Следовательно, наблюдаемые аномалии в изменении механических свойств связаны с образованием атмосфер примесных атомов на дислокациях.

Возможно следующее объяснение различного взаимодействия атомов и углерода с дислокациями в аустените. Наряду с уменьшением упругого взаимодействия при расщеплении дислокаций возрастает роль химического взаимодействия примесей внедрения с дислокациями, обусловленного различной растворимостью примесей в матрице и дефекте упаковки. Химическое взаимодействие должно зависеть от ширины дислокации. Учитывая, что углерод и азот различным образом влияют на энергию дефекта упаковки (углерод повышает, а азот снижает величину γ), можно ожидать, что атмосферы Сузуки на более широких дислокациях в азотистом аустените будут сильнее блокировать последние, чем в углеродистом аустените.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА
В СТРУКТУРЕ МАРТЕНСИТА3.1. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ СВЕЖЕЗАКАЛЕННОГО
МАРТЕНСИТА МЕТОДОМ ЯГР

Для понимания механизма мартенситного превращения особый интерес представляет исследование свежезакаленного мартенсита, полученного при низких температурах, поскольку распределение углерода в нем соответствует состоянию исходного аустенита и не изменено процессом старения. Исследования структуры мартенсита непосредственно после $\gamma \rightarrow \alpha_m$ -превращения во многом стимулированы работами Л. И. Лысак с сотрудниками (например, [151—154]), в которых впервые было обнаружено и детально исследовано явление аномальной тетрагональности мартенсита.

Показано [151], что в марганцевых сталях с мартенситной точкой в области отрицательных температур после переохлаждения до -196°C образуется мартенсит, тетрагональность которого в два раза меньше тетрагональности обычного углеродистого мартенсита. При нагреве образца до комнатной температуры отношение c/a возрастало, не достигая, однако, обычного значения, определяемого концентрационной зависимостью c/a для углеродистого мартенсита. Аномально низкая тетрагональность была также установлена в ренийевых [152], никелевых (при содержании 8 % Ni [153]) сталях, а также в обычной высокоуглеродистой стали [154]. В последующих работах был обнаружен мартенсит с аномально высокой тетрагональностью в алюминиевых [155, 156] и высоконикелевых [157, 158] сталях.

К настоящему времени выдвинут ряд взаимоисключающих гипотез о природе аномальной тетрагональности. Наибольшее внимание привлекали две из них. Л. И. Лысак и Б. И. Николин [159] предположили, что при превращении $\gamma \rightarrow \alpha_m$ реализуется промежуточная ГПУ ϵ -фаза и при перестройке $\gamma \rightarrow \epsilon$ половина атомов углерода попадает в тетраэдрические междоузлия ГПУ решетки, размещаясь при дальнейшей трансформации $\epsilon \rightarrow \alpha_m$ в тетраэдрических междоузлиях ОЦК решетки.

А. Л. Ройтбурд и А. Г. Хачатурян [160] объяснили аномальную тетрагональность двойникованием по плоскостям $(011)_\alpha$, которое должно вызывать частичное разупорядочение атомов углерода, не изменяя положения металлических атомов. В работе [161] идея перераспределения углерода по различным подрешеткам октаэдрических междоузлий в результате двойникования $[011]_\alpha (011)_\alpha$ была использована для

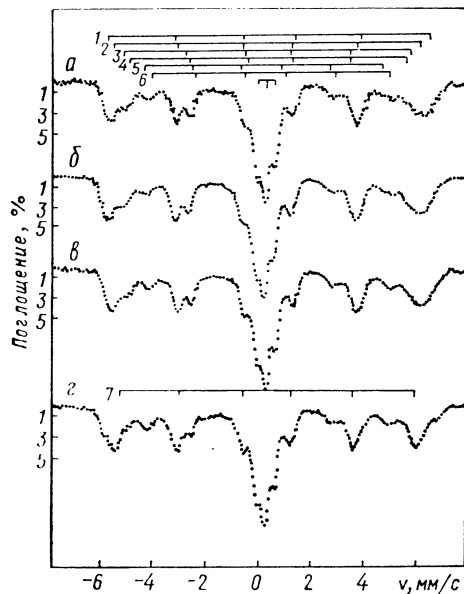


Рис. 29. ЯГР спектр сплава Fe — 2,03 % С после закалки от 1150 °С:

а — переохлаждение в жидком гелии; б — последующий нагрев до — 100 °С; в — 0 °С; г — 20 °С; выдержка 10 мин при каждой температуре; съемка при 65 К.

распределении углерода в мартенсите ввиду сложности мартенситного ЯГР спектра и неоднозначности его трактовки.

Рассмотрим интерпретацию спектра мартенсита, следуя [165, 166].

Интерпретация ЯГР спектра мартенсита. Для получения железоуглеродистого мартенсита фольга аустенита толщиной 20 мкм науглероживалась в атмосфере метана при 1150 °С, закаливалась в воде и переохлаждалась в жидком гелии. При 4,5 К образец содержал 32 ± 1 % остаточного аустенита. На рис. 29 представлен ЯГР спектр мартенсита после переохлаждения в жидком гелии и последующего нагрева. Тонкая структура крайней линии спектра (переход $-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}$) показана

на рис. 30, параметры спектра приведены в табл. 3.1.1. Крайняя линия спектра состоит из трех компонент А, В, С, имеющих в свою очередь тонкую структуру. В результате анализа, основанного на изложенных ниже физических критериях, было установлено, что спектр наилучшим образом описывается суперпозицией

Т а б л и ц а 3.1.1. Параметры ЯГР спектра мартенсита

Секстет	$H_{\text{св}}, \text{ Тл}$	$\delta \pm 0,005^*, \text{ мм/с}$	$4e, \text{ мм/с}$
1	$37,4 \pm 0,2$	0,471	$0,027 \pm 0,005$
2	$35,7 \pm 0,3$	0,421	$0,012 \pm 0,005$
3	$33,5 \pm 0,4$	0,388	$0,076 \pm 0,01$
4	$31,6 \pm 0,4$	0,493	$-0,210 \pm 0,01$
5	$28,0 \pm 0,3$	0,230	$-0,512 \pm 0,01$
6	$27,8 \pm 0,3$	0,218	$0,273 \pm 0,01$
7	$34,6 \pm 0,15$	0,360	$0,009 \pm 0,01$

* Относительно нитропруссиды натрия.

объяснения явлений повышенной и пониженной тетрагональности с единых позиций.

Высокая степень разрешения метода ЯГР при идентификации различных атомных конфигураций позволяет надеяться на получение новой информации о структуре свежезакаленного мартенсита. Наличие атомов углерода вблизи атомов железа должно существенно изменить три характеристики ЯГР спектра: сверхтонкое поле, изомерный сдвиг и квадрупольное взаимодействие, в связи с чем возможное перераспределение атомов углерода по междоузлиям различного типа и образование кластеров, несомненно, будут зафиксированы в спектрах. Однако выполненные в последние годы мессбауэровские исследования свежезакаленного мартенсита [24, 74, 75, 162—164] не дали четкого ответа на вопрос о

шести зеемановских секстетов и парамагнитной компоненты аустенита.

До настоящего времени предложены следующие интерпретации ЯГР спектра свежезакаленного мартенсита.

1. Женин и Флинн [24] предположили, что компонента *A* относится к атомам железа, не имеющим в ближайшем окружении атомов углерода, компонента *B* — к атомам, имеющим в качестве ближайшего соседа один атом углерода (атомы 1 на рис. 31, *a*), компонента *C* — к атомам железа в кластерах, содержащих два и более атомов углерода в ближайшем окружении (рис. 31, *б*, *б'*). Авторы [24] считают, что углерод занимает только октаэдрические междоузлия и распределение его случайно.

2. Чу и Каплой [75] предполагают репульсионный характер распределения углерода в мартенсите и компоненты *A*, *B* и *C* относят к атомам железа, являющимися соответственно третьими, вторыми и первыми по степени удаления соседями атомов углерода (рис. 31, *a*).

3. Фуджита и Ино [162, 163] привлекают для интерпретации ЯГР спектра гипотезу Л. И. Лысака и Б. Н. Николина [159] и связывают компоненту *B* с атомами железа, окружающими углерод в тетраэдрических междоузлиях (атомы 1 и 1', рис. 31, *в*), приписывают компоненту *C* атомам железа, являющимся первыми соседями атомов углерода в октаэдрических междоузлиях (атомы 1, рис. 31, *a*), а линию *A* разлагают на ряд линий соответственно степени удаления атомов железа от азота углерода.

Уточняя интерпретацию [162, 163], Ино и др. [164] уже не настаивают на отождествлении линии *B* с атомами 1 и 1' и, таким образом, не дают завершенной интерпретации спектра. Фуджита, Насу и Адачи [167] привлекают для обоснования распределения атомов углерода в тетраэдрических междоузлиях метод молекулярных орбиталей, однако результаты расчета не могут считаться удовлетворительными, поскольку авторы [167] задаются положением атомного уровня угле-

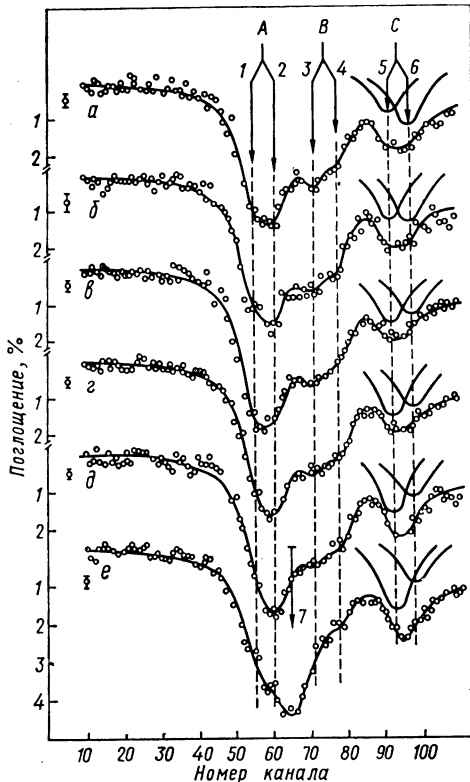


Рис. 30. Крайняя линия ЯГР спектра мартенсита:

a — после переохлаждения в жидком гелии; *б* — нагрев до -150°C ; *в* — до -100°C ; *г* — до -50°C ; *д* — до 0°C ; *е* — до 20°C ; съемка при 65 К.

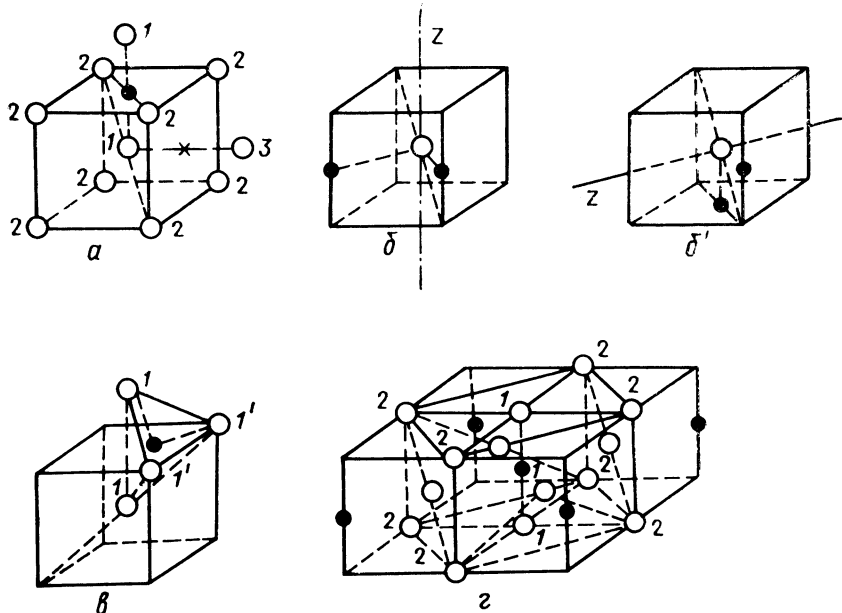


Рис. 31. Возможные конфигурации атомов углерода в решетке мартенсита:

a — одиночные атомы; b ; b' — пары атомов в соседних октаэдрических междуузлиях с различной взаимной ориентацией оси легкого намагничивания $[001]$ и градиента электрического поля z ; z — атом углерода в тетраэдрическом междуузлии; z — сверхструктура Fe_4C .

рода выше атомного уровня железа, что противоречит как оценкам, основанным на сравнении потенциалов ионизации углерода и железа [7, 8], так и данным самосогласованного расчета [9].

4. Лесоиллье и Гилен [74] также расшифровывают спектр исходя из гипотезы [159], но в отличие от авторов [162—164] предлагают другую аппроксимирующую функцию, в которой компонента A соответствует атомам железа, не имеющим в ближайшем окружении углерода, а компонента B состоит из трех неразрешаемых линий — от атомов железа I (рис. 31, a) в октаэдрическом окружении атома углерода и от атомов I и I' вокруг атома углерода в тетраэдрических междуузлиях (рис. 31, b). Линии от атомов I и I' отличаются лишь квадрупольным взаимодействием. Компонента C , согласно [74], обусловлена атомами 2 (рис. 31, a).

В качестве решающего аргумента во всех упомянутых выше исследованиях применялось сравнение интегральной интенсивности различных секстетов с вероятностью предполагаемой для данной компоненты атомной конфигурации. О недостаточности этого критерия свидетельствует тот факт, что, задаваясь разным характером распределения атомов углерода (статистически равномерным или репульсионным), авторы [24, 74, 75, 162—164] получили хорошее согласие экспериментальных и расчетных интенсивностей при взаимоисключающих интерпретациях одного и того же спектра.

Ю. А. Крупин и М. А. Штрель [168] интерпретировали ЯГР

спектр мартенсита с помощью построения сводных зависимостей интенсивности линий от концентрации углерода и пришли к выводу, аналогичному данным [75]. Обобщение литературных данных показало, что при анализе разные авторы выделяют в основном одни и те же пики. Следует, однако, указать на необходимость различать спектры свежезакаленного и состаренного при 20 °С мартенсита, а также на более сложную структуру спектров с дополнительным разделением линий A , B , C .

В работе [165] предложен критерий оценки, заключающийся в сравнении предсказанного и реализуемого изменения спектра после различных термообработок. Изучено изменение ЯГР спектра после нагрева свежезакаленного мартенсита и на основе сопоставления с рентгенографическими данными о температурном интервале исчезновения аномальной тетрагональности сделан выбор между возможными трактовками сверхтонкой структуры и оценена степень достоверности различных гипотез строения свежезакаленного мартенсита.

Переход $\chi' \rightarrow \alpha_m$ изучался в работах [169—171] на марганцевых сталях. Была установлена независимость температурного интервала перехода $\Delta t_{\chi' \rightarrow \alpha_m}$ от содержания марганца [171], однако разными авторами получены различные значения Δt . Ю. Л. Алышевский [169] исследовал превращение χ' -мартенсита в α_m , измеряя на рентгенограммах поликристаллов изменение расстояния между линиями дублетов (011), (110) и (211), (112). Согласно [169], тетрагональность мартенсита начинает увеличиваться при —53 °С. При 20 °С для завершения превращения достаточно нескольких минут. Л. И. Лысак и С. П. Кондратьев [170, 171] измеряли изменение с температурой ширины дифракционного пятна (002) на рентгенограммах монокристаллов и получили интервал $\chi' \rightarrow \alpha_m$ -перехода —150÷—100 °С для стали с 1,75 % С. С уменьшением содержания углерода, по данным [171], аномальная тетрагональность исчезала при более высоких температурах вплоть до комнатной. Расхождение данных [162] и [170, 171] вызвано, по-видимому, отличием в методике. В описанном ниже эксперименте был исследован температурный интервал 4,5—293 К. Для трактовки полученных результатов существенно то, что переохлаждение в жидком гелии стабилизировало остаточный аустенит и в отличие от данных [170] его количество оставалось постоянным при циклических нагревах и охлаждениях, не давая, таким образом, новых порций χ' -мартенсита.

Съемка спектров после ступенчатого нагрева свежезакаленного мартенсита позволила получить следующую информацию (см. рис. 29, 30):

а) до температуры —50 °С в ЯГР спектре не наблюдается заметных изменений;

б) начиная с —50 °С уменьшается интенсивность компоненты B и увеличивается интенсивность компоненты C , причем центр тяжести компоненты C смещается в сторону больших скоростей;

в) компонента A смещается в сторону меньших скоростей, что становится особенно заметным при комнатной температуре;

г) выдержка при комнатной температуре вызывает появление новой высокополевой компоненты, что проявляется как образование сателлитов на крайних линиях спектра (см. рис. 29).

На основе анализа полученных данных может быть сделана оценка достоверности предложенных различными авторами интерпретаций мартенситного спектра. Во всем температурном интервале не исчезает полностью компонента B , в связи с чем трактовку [162, 163] нужно признать ошибочной. Аналогичный вывод следует также из того, что компонента B наблюдается в спектре свежезакаленного мартенсита обычной углеродистой стали с 0,8 % С [162], где пониженная тетрагональность никогда не наблюдалась.

В случае справедливости гипотезы Лесоилъе и Гилена [74] при переходе $\chi' \rightarrow \alpha_m$ интенсивность спектра B уменьшается на треть. Наблюдающееся при 20 °С уменьшение интенсивности линии B намного превосходит ожидаемый эффект. Представляется также невероятным, чтобы атомы углерода сильнее понижали магнитный момент у атомов железа 2 по сравнению с ближе расположенными к ним атомами 1 (см. рис. 31, а), как это принято в работе [74].

Интенсивности компонент B и C , начиная с -50 °С, изменяются в противоположных направлениях, что, согласно трактовке Чу и Каплоу [75], означает увеличение числа атомов железа 1 и уменьшение числа атомов 2 (рис. 31, а). Единственным процессом, который может привести к таким изменениям в спектре, является старение, при котором атомы 1 и 2 становятся однотипными, расположенными в центрах ячеек сверхструктуры Fe_4C (рис. 31, з). Чу и Каплоу именно таким образом интерпретируют спектр состаренного мартенсита, указывая также на появление при старении дополнительной высокополевой компоненты ($H_{\text{св}} = 38$ Тл) от атомов железа в вершинах куба сверхструктуры. Однако в рамках интерпретации [75] приходится констатировать, что атомы железа с одним (атомы 1, рис. 31, а) и двумя (атомы 1, рис. 31, з) атомами углерода в ближайших междоузлиях характеризуются одним и тем же сверхтонким полем на ядре ($H_{\text{св}} = 28$ Тл), что противоречит общеизвестному правилу аддитивности влияния примесных атомов на сверхтонкое поле. Следующие соображения позволяют также считать ошибочным отождествление в работах [75, 162, 164] спектра C с атомами железа 1 (рис. 31, а). Для атомов железа в дипольной позиции направление $[001]$ является одновременно направлением поляризации атомных магнитных моментов и осью аксиально симметричного градиента электрического поля. В выражении для величины квадрупольного взаимодействия $\epsilon = \frac{e^2qQ}{8} (3 \cos^2 \Theta - 1)$ ядерный квадрупольный момент железа $Q = +0,28$ барн [31], а градиент электрического поля q отрицателен [23, 32], следовательно, квадрупольное взаимодействие для атомов железа 1 должно быть отрицательным, поскольку $\Theta = 0$. В действительности компонента C состоит из двух линий, соответствующих двум секстетам с отличающимся по знаку и в два раза по величине квадрупольным взаимодействием.

Интерпретация Женина и Флинна [24] в основе своей позволяет непротиворечиво объяснить наблюдаемое температурное изменение интенсивностей компонент ЯГР спектра, однако тонкая структура спектра более сложна, чем это представлено в работе [24]. Упрощенный характер интерпретации Женина и Флинна становится очевидным при

вычислении параметра $k = \Delta E_2 - \Delta E_1 / \Delta E_1 = v_4 - v_3 / v_2 - v_1 + + 2\epsilon = 0,77$, выражающего условие инвариантности ядерных констант (рис. 32). Значения k , вычисленные по данным [24], равны соответственно 0,81 (А), 0,53 (В), 0,87 (С). Таким образом, особенно неточным является разложение Женина и Флинна для компонент В и С.

Пользуясь результатами выполненного эксперимента, мы уточнили интерпретацию Женина и Флинна, произведя более детальное разложение мартенситного спектра. Согласно предлагаемой трактовке, сексты 4, 3, 2 с полями 31,6; 33,5; 35,7 Тл (см. рис. 31, табл. 3.1.1) соот-

ветствуют атомам железа, являющимся первыми, вторыми и третьими по степени удаления соседями атома углерода в октаэдрическом междоузлии (см. рис. 31, а). Секстет 1 с полем 37,4 Тл принадлежит атомам железа, удаленным от атомов углерода в пределах первых трех координационных сфер. Увеличение сверхтонкого поля по сравнению с чистым α -железом объясняется дилатацией решетки в согласии с работой Земчика [14], впервые указавшего на увеличение сверхтонкого поля в мартенсите с повышением содержания углерода и объяснившего обнаруженный эффект изменением магнитного момента по кривой Бете — Слетера. Сексты 5, 6 принадлежат атомам железа, имеющим в ближайших междоузлиях два атома углерода. Пары атомов углерода существуют, как показано выше, в исходном аустените и должны наследственно передаваться решетке свежезакаленного мартенсита. Два секстета примерно равной интенсивности с одинаковым полем и изомерным сдвигом, но отличающимся по знаку и по величине квадрупольным взаимодействием, возникают потому, что в отличие от ГЦК решетки конфигурации, изображенные на рис. 31, б и 31, б', в ОЦК решетке неэквивалентны из-за различной взаимной ориентации направления спонтанной намагниченности и градиента электрического поля.

После нагрева до температур выше -50°C соотношение интенсивностей линий 5 и 6 становится близким 2 : 1, появляется линия 7 земановского секстета с параметрами, близкими к параметрам чистого железа, и отчетливо проявляется компонента 1' (взамен 1) с полем $H_{\text{св}} = 38$ Тл. Соотношение сверхтонких полей 3 : 2 для компонент 1' и 5, 6, а также соотношение интенсивностей и величины квадрупольного взаимодействия компонент 5 и 6 позволяет, согласно работе Чу и Каплоу [75], интерпретировать их как принадлежащие сверхструктуре Fe_4C .

Недостатком предложенной интерпретации является то, что она не учитывает взаимного перекрытия атомных конфигураций 2, 3, 4 (атомы

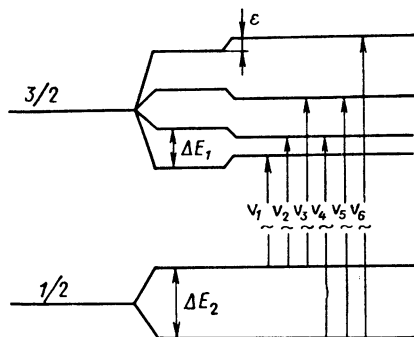


Рис. 32. Схема ядерных уровней Fe^{57} : $v_1, \dots, v_6$ — переходы, соответствующие линиям ЯГР спектра; $\Delta F_1 = -\mu_e H_e / I_g$ ($I_g = 3/2$, $\mu_e = -0,153$); $\Delta F_2 = \mu_g H_e / I_g$ ($I_g = 1/2$, $\mu_g = 0,09$)

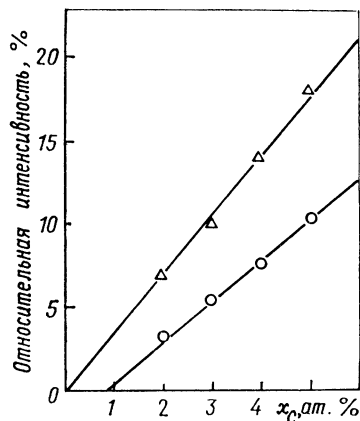


Рис. 33. Концентрационная зависимость интегральных интенсивностей компонент B (Δ) и C (○) по данным [13]. Аппроксимация экспериментальных точек компоненты C выполнена нами.

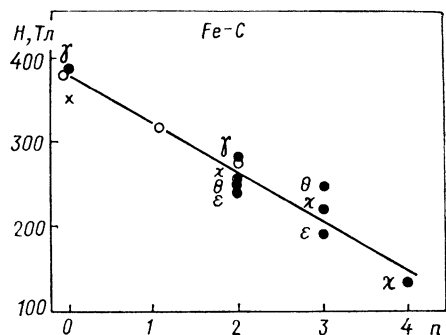


Рис. 34. Зависимость сверхтонкого поля от числа атомов углерода в ближайшем окружении атома железа [172].

Фокт с сотрудниками использовал экспериментальные данные при $T = 77$ К для цементита (θ), карбида Fe_3C_2 (χ), ε-карбида и фаз железа со структурой Me_4C (γ). Положение точки для θ при $n = 3$, как указано в [172], должно быть скорректировано для эффективного n между 2 и 3 с учетом различия в дистанциях Fe — C. Нанесены полученные нами экспериментальные точки для атомов железа Fe_0 , Fe_1 и Fe_2 в мартенсите (○); × — точка для чистого железа.

железа, являющиеся первыми соседями одного атома углерода, могут быть одновременно вторыми — четвертыми соседями другого атома углерода и т. д.) и в этом отношении трактовка остается упрощенной. Следующие аргументы могут быть привлечены в поддержку предлагаемой интерпретации.

1. Кэйдвилл и др. [13] исследовали концентрационную зависимость компонент ЯГР спектра состаренного Fe — C мартенсита. Компонента C, согласно экспериментальным данным [13], превращается в нуль не при нулевом содержании углерода, а вопреки экстраполяции авторов [13] при $\sim 0,3 \%$ C (рис. 33). Таким образом, подтверждается кластерная трактовка секстета C и опровергается его отождествление с атомами I (см. рис. 31, а). Очевидно, для свежезакаленного мартенсита интегральная интенсивность компоненты C будет экстраполироваться в нуль при еще большем содержании углерода.

2. Фокт и др. [172] представили зависимость сверхтонкого поля от количества неметаллических атомов в ближайших междоузлиях атома железа в виде $H^I = H_0 - \sum_i K_i(r_i) n_i$, где $I = B, C, N$. Для соединений железа с углеродом авторы [172] получили $H_{(m)}^C = 37,6 - 5,7 \times (n)$ (Тл). На рис. 34 показана эта зависимость с экспериментальными точками, соответствующими данным Фокта для карбидов, и нашими данными для мартенсита. Формула Фокта отличается от формулы Ино и др. [163, 164] $H_{(m)}^C = H_0 (1 - 0,2n)$, где H_0 — сверхтонкое поле для чистого железа (показано нами на рис. 34). Мы полагаем справедливой формулу Фокта на том основании, что в ней учитывается различие межатомного расстояния в чистом железе и расстояния между атомами железа в его соединениях с углеродом. Значение H_0 в приведенной выше

формуле не может быть равно сверхтонкому полю для чистого железа, как это полагают Ино и др., поскольку дилатация решетки должна привести к увеличению магнитного момента атома железа. Таким образом, в рамках предложенной интерпретации экспериментальные данные для мартенсита хорошо согласуются с результатами ЯГР исследования других фаз железа с углеродом.

Распределение углерода в мартенсите. Изложенное выше позволяет сделать вывод, что гипотеза о наличии атомов углерода в тетраэдрических междоузлиях решетки свежезакаленного мартенсита не подтверждается. Во всем температурном интервале 4,5—293 К, где должен произойти предполагаемый в [170, 171] переход атомов углерода из тетраэдрических междоузлий в октаэдрические, не происходит полного исчезновения какой-либо компоненты спектра.

Если имеется разупорядочение атомов углерода по октаэдрическим междоузлиям различного типа согласно [160, 161], то мессбауэровский спектр должен содержать два секстета с одинаковым полем и изомерным сдвигом, но отличающимся по знаку и в два раза по величине квадрупольным взаимодействием. Такое различие наблюдается для кластерных компонент ЯГР спектра (секстеты 5 и 6) и обусловлено разными комбинациями атомов углерода, находящихся в одной подрешетке октаэдрических междоузлий. В спектре нет компоненты, соответствующей одиночным атомам углерода и разделяющейся на два секстета с указанными выше характеристиками. Более того, при нагреве до комнатной температуры, когда, согласно [160, 161], атомы углерода возвращаются из междоузлий по осям x и y в z -междоузлия, секстет 6 не исчезает, а, напротив, устанавливается соотношение интенсивностей секстетов 5, 6, соответствующее сверхструктуре Fe_4C . Единственной возможностью в таком случае согласовать гипотезу Ройтбурда и Хачатуряна с данными ЯГР спектроскопии остается предположение, что спины атомов железа, расположенных возле атома углерода в x -или y -октаэдрических междоузлиях, также направлены по оси x или y . Тогда через каждые четыре атомных слоя в плоскости $(110)_\alpha$ будет существовать пара спинов с углом 90° по отношению к направлению спонтанной намагниченности. Эту возможность проанализировали Ино и др. [164], показавшие, что энергия анизотропии, поворачивающая спины в направлении ориентации атомов углерода, $\omega = E \cos^2 \times \times \Theta = 0,8 \cdot 10^{-22}$ Дж, на два порядка меньше по сравнению с энергией, обеспечивающей параллельность соседних спинов S_i и S_j : $-\sum_i \times \times J_{ij} S_i S_j \simeq k_B T_C \simeq 1,4 \times 10^{-20}$ Дж.

Таким образом, модель Ройтбурда и Хачатуряна также не подтверждается результатами ЯГР измерений.

Единственным изменением в распределении углерода, которое отчетливо фиксируется в ЯГР спектрах, является старение мартенсита, начинающееся при -50°C и сопровождающееся формированием сверхструктуры состава Fe_4C (секстеты 5, 6, 1') и областей «чистого железа» (секстет 7). Температурный интервал этих изменений совпадает с интервалом исчезновения аномально низкой тетрагональности в работе Ю. А. Альшевского [169]. Образование сверхструктуры Fe_4C при ста-

рени мартенсита следует также из статьи В. И. Изотова и Л. М. Утевского [173].

На основании полученных результатов можно высказать следующие соображения о природе аномалий тетрагональности свежезакаленного мартенсита. Смещения атомов железа вблизи атома углерода в мартенсите существенно превышают искажения решетки, получаемые из рентгенографических измерений, поскольку тетрагональность мартенсита соответствует атомным смещениям, усредненным по всей решетке. Рост кластеров может повышать тетрагональность, так как на границе кластеров будут возникать когерентные напряжения [174]. Таким образом, влияние легирующих элементов на тетрагональность мартенсита может быть связано с их влиянием на склонность к образованию упорядоченных кластеров из атомов углерода. Следует ожидать, что аналогичным образом будет влиять на тетрагональность мартенсита термическая обработка легированного аустенита, обуславливающая образование кластеров из атомов легирующего элемента и углерода (старение при 500—600 °C).

3.2. ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА ПРИ ОТПУСКЕ МАРТЕНСИТА

Фазовые превращения при отпуске мартенсита изучены детально. Рассмотрим их лишь в свете тех возможностей, которые предоставляет ЯГР спектроскопия для фиксации состояний с различным атомным окружением. Высокая степень локальности метода позволяет надеяться на получение информации о перераспределении углерода на ранних стадиях отпуска мартенсита, исследование которых методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа затруднено. Структура карбидных фаз, образующихся при отпуске, также является предметом периодически обостряющейся дискуссии. Существование низкотемпературного ϵ -карбида, казалось бы, надежно установленное в многочисленных исследованиях (например, [175—179]), в последнее время подвергается сомнению [180, 181], так как с помощью электронограмм не удается наблюдать полный набор сечений обратной решетки для предполагаемой кристаллической структуры ϵ -карбида. Отметим в качестве предварительного замечания, что выделения низкотемпературного карбида являются существенно двухмерными, в связи с чем недостаточно корректно, по-видимому, требование получения всех возможных сечений в трехмерном обратном пространстве для достоверной идентификации ϵ -карбида. Исходя из утверждений [180, 181], что цементит является единственной карбидной фазой на всех стадиях отпуска, предпринимаются попытки пересмотреть представление о сущности третьего превращения как карбидной реакции $\epsilon \rightarrow \Theta$ [182]. Дискуссионен и вопрос о существовании в отпущенной стали χ -карбида в качестве промежуточной фазы между ϵ и Θ . Результаты магнитных измерений [183, 184], свидетельствующие о наличии χ -карбида, не подтверждаются данными рентгенографии и электронномикроскопического анализа [176, 177].

Мессбауэровские исследования отпуска мартенсита [185—187] содержат, на нашем мнению, методические погрешности, в значительной степени повлиявшие на полученные результаты. В статье Ино и др. [185] анализ спектра отпущенного мартенсита проведен с помощью вычитания спектра чистого α -железа из спектра исследуемого образца. Помимо того, что выбор доли атомов «чистого» железа в мартенсите достаточно произволен (80 % интегральной интенсивности спектра отпущенного мартенсита в [185]), подобная процедура ошибочна, поскольку в мартенсите поле на ядре атомов железа, не имеющих в ближайшем окружении атомов железа, повышено по сравнению с α -железом из-за общей дилатации решетки. Поэтому на приводимых в [185] дифференциальных спектрах вплоть до 340 °C существуют не имеющие физического смысла пики отрицательной интенсивности. Параметры обнаруженного авторами [185] зеемановского секстета с полем 19,4 Тл, приписываемого χ -карбиду, не совпадают с данными ЯГР спектра синтетического χ -карбида [188—190], состоящего из трех секстетов, соответствующих трем кристаллографически и магнитно неэквивалентным атомным позициям в решетке χ -карбида. В статьях Рона и др. [186, 187] описаны спектры карбидных осадков, химически выделенных из отпущенного мартенсита. Анализ указанных работ и других аналогичных исследований (см., например, [191]) показывает, что процедура выделения карбидных частиц из матрицы, особенно в случае мелкодисперсных состояний отпущенного мартенсита, сказывается на магнитных свойствах осадка. Известно [192], что атомы водорода в переходных металлах и их сплавах отдают свои электроны в d -полосу, уменьшая магнитный момент атома металла. Наличием водорода в карбидных осадках можно, по-видимому, объяснить тот факт, что лишь после отпуска при 250—300 °C в спектрах [186, 187] появляется зеемановское расщепление, в то время как, согласно данным термоманитного анализа, низкотемпературная карбидная фаза в реальных образцах ферромагнитна. И при отпуске выше 250 °C параметры полученных в [186, 187] спектров не имеют ничего общего с параметрами ЯГР спектров синтетических карбидных фаз. Явной некорректностью методики экстрагирования карбида объясняется также сенсационное сообщение о наличии парамагнитного цементита в структуре патентованной эвтектоидной стали [193].

Исходя из изложенного выше в [230] предпринята попытка фазового анализа отпущенного мартенсита без экстрагирования карбидных фаз из матрицы. Как показано в [195], привлечение нелинейного регрессионного анализа не обеспечивает надежных оценок СТС спектров, если аппроксимирующая функция строится без учета конкретных физических ограничений. В изложенном ниже анализе аппроксимирующая функция конструировалась как набор зеемановских секстетов с сильно ограниченными диапазонами варьирования сверхтонкого поля $H_{\text{св}}$. В качестве исходных принимались значения $H_{\text{св}}$, определенные в работах [188—190, 196] при анализе синтетических карбидных фаз. Такая техника вычисления параметров нелинейной регрессии устраняет возможное их смещение из-за сильных взаимных корреляций.

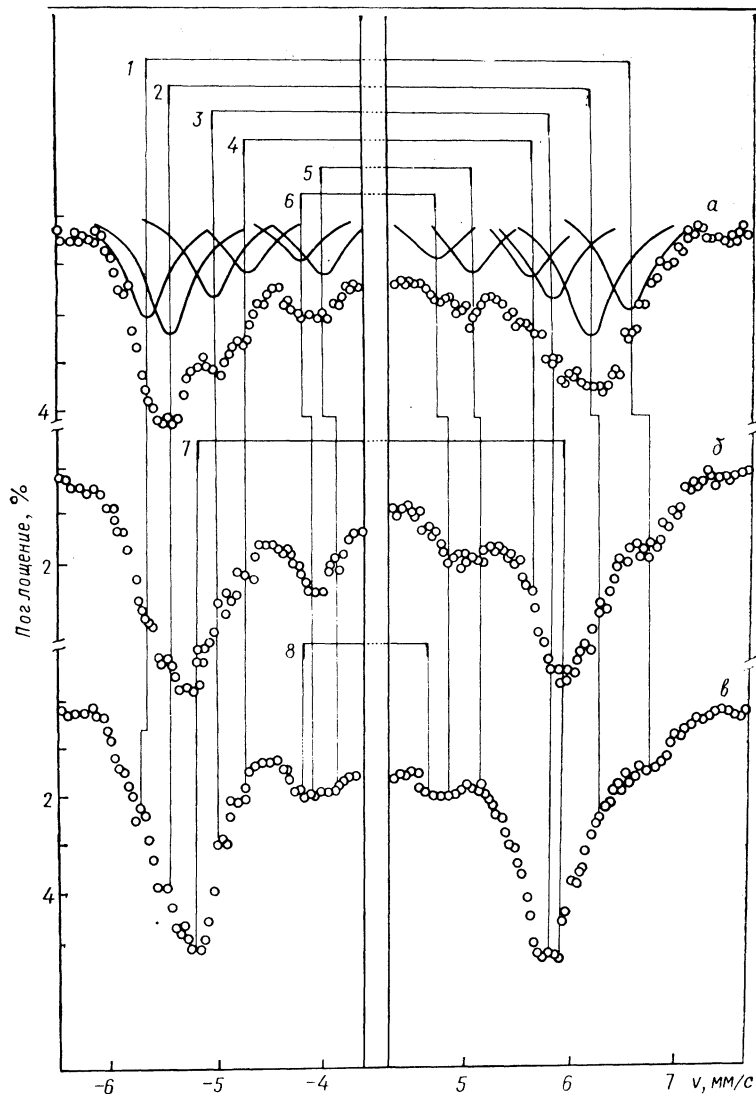


Рис. 35. Крайние линии ($-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}$ и $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$) спектра мартенсита, све-
жезакаленного (а), состаренного в течение 10 мин при 20 °С (б) и отпу-
щенного в течение 1 ч при 100 °С (в);

$T_{\text{изм}} = 65$ К. Сплав Fe — 2,03% С. Выделены компоненты спектра с различным $H_{\text{св}}$: 1 — 38,2 Тл; 2 — 35,9; 3 — 33,5; 4 — 31,6; 5 — 27,7; 6 — 27,9; 7 — 34,6; 8 — 26,0 Тл.

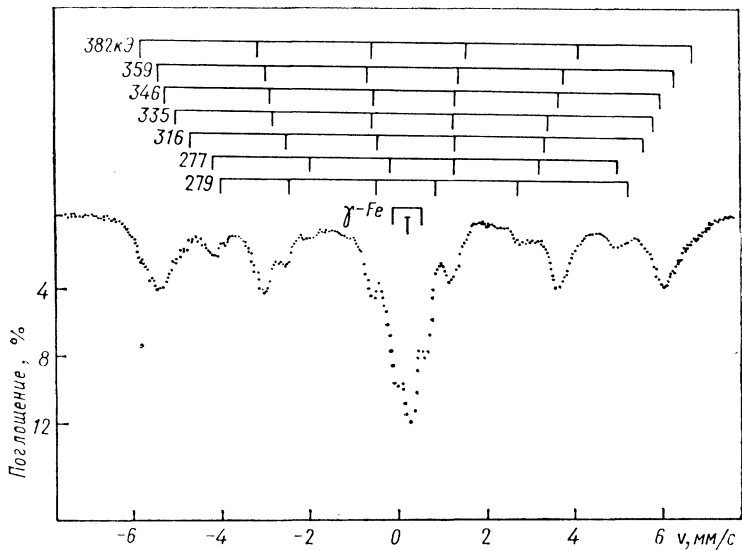


Рис. 36. Спектр мартенсита, состаренного при 20 °С, 50 сут; $T_{\text{изм}} = 65$ К.

На рис. 35 представлены крайние линии спектров мартенсита, полученного переохлаждением в жидком гелии с последующим старением при 20 °С в течение 10 мин и отпуском при 100 °С, 1 ч. Спектр состаренного в течение 50 сут при 20 °С мартенсита приведен на рис. 36. В спектре содержится связанная с остаточным аустенитом парамагнитная компонента. Мартенситная часть спектра имеет сложную структуру, в которой разрешаются семь систем линий. Параметры спектров приведены в табл. 3.2.1.

Согласно интерпретации мартенситного спектра, данной в § 3.1, система линии 7 с полем 34,6 Тл относится к атомам «чистого» железа, в окружении которых нет атомов углерода вплоть до четвертой координационной сферы. Секстеты 5 и 6 с полями 27,7 и 27,9 Тл принадлежат атомам железа в центрах граней упорядоченных кластеров сверхструктуры Fe_4C . Соотношение интенсивностей 2 : 1, соотношения величин и знака квадрупольного взаимодействия согласуются качественно с данной интерпретацией. Секстет $1'$ с полем 38,2 Тл принадлежит атомам железа в вершинах куба элементарной ячейки сверхструктуры. Атомы железа в дипольной и плоскостной позициях вокруг изолированного атома углерода в октаэдрическом междоузлии (соответственно первые и вторые соседи) дают СТС с полями 31,6 и 33,5 Тл. Секстет с полем 35,9 Тл принадлежит атомам железа — третьим по степени удаления соседям изолированных атомов углерода.

Старение при комнатной температуре (см. рис. 35, б, табл. 3.2.1) повышает интенсивность линий от атомов железа в углеродных кластерах и уменьшает интенсивность секстетов, связанных с изолированными атомами углерода. Подобные изменения в спектре, как показано в § 3.1, начинаются уже при —50 °С.

Т а б л и ц а 3.2.1. Параметры ЯГР спектров отпущенного мартенсита (2,03 % С)

$T_{\text{отп}}, ^\circ\text{C}$	$H_{\text{св}}, \text{Тл}$	$4e \pm 0,01, \text{мм/с}$	$\delta \pm 0,01^*, \text{мм/с}$	Интенсивность ** $I_k / \sum I_k \pm 0,01$
20 ($\tau = 50$ сут)	$38,2 \pm 0,3$	0,078	0,52	0,297
	$35,9 \pm 0,4$	0,062	0,42	0,093
	$34,6 \pm 0,15$	0,009	$0,36 \pm 0,05$	0,212
	$33,5 \pm 0,3$	0,076	0,39	0,085
	$31,6 \pm 0,3$	-0,210	0,49	0,082
	$27,9 \pm 0,3$	0,625	0,30	0,075
	$27,7 \pm 0,3$	-0,500	0,37	0,156
100	$38,3 \pm 0,3$	0,200	0,56	0,168
	$36,0 \pm 0,3$	0,071	0,43	0,084
	$34,4 \pm 0,2$	0,002	$0,40 \pm 0,03$	0,294
	$33,6 \pm 0,4$	0,076	0,39	0,124
	$31,7 \pm 0,4$	-0,252	0,49	0,052
	$27,6 \pm 0,3$	-0,570	0,47	0,103
	$27,7 \pm 0,3$	0,733	0,44	0,078
	$26,0 \pm 0,7$	$-0,34 \pm 0,2$	$0,55 \pm 0,1$	0,040
	$19,4 \pm 0,5$	$-0,29 \pm 0,2$	$0,60 \pm 0,1$	0,057
200	$34,6 \pm 0,15$	0,0004	0,38	0,615
	$25,2 \pm 0,3$	-0,109	0,58	0,096
	$26,1 \pm 0,4$	0,038	0,23	0,097
	$19,1 \pm 0,2$	-0,442	0,48	0,118
	$23,2 \pm 0,7$	-0,342	0,52	0,074
300	$34,4 \pm 0,15$	0,012	0,38	0,655
	$24,8 \pm 0,2$	-0,107	0,60	0,146
	$25,8 \pm 0,3$	0,450	0,21	0,101
	$19,3 \pm 0,3$	-0,489	0,50	0,098
400	$34,6 \pm 0,1$	0,013	0,37	0,71
	$24,8 \pm 0,15$	0,052	0,58	0,29

* Относительно нитропрусида натрия.

** Относительная интенсивность компонент спектра без учета аустенита.

Нагрев до 100 °С приводит к изменению соотношения между интенсивностью центральной линии и дублета в спектре остаточного аустенита от 0,44 до 0,45, что свидетельствует о протекании кластеризации в аустените. В спектре мартенсита увеличивается интенсивность линий чистого железа (поле 34,4 Тл), а линии от атомов в кластерах становятся шире и уменьшаются в интенсивности (поля 38,3; 27,6; 27,7 Тл). Уменьшается также доля изолированных атомов углерода (поля 31,7; 33,6; 36,0 Тл). В то же время после отпуска при 100 °С появляются два новых секстета с полями 26,0 и 19,4 Тл (см. табл. 3.2.1). Слабая интенсивность новых СТС существенно снижает точность определения их параметров.

Наиболее значительные изменения в спектре возникают после отпуска образца при 200 °С (рис. 37). Начинается распад остаточного аустенита, вследствие чего относительная площадь парамагнитной компоненты уменьшается с 32 до 23 %. В оставшемся аустените продолжается процесс старения (доля центральной линии увеличивается до 0,46). Резко возрастает интенсивность линий чистого железа ($H_{\text{св}} =$

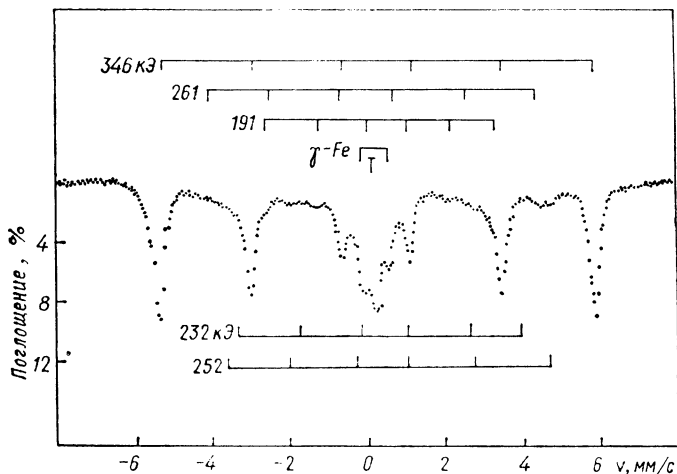


Рис. 37. Спектр мартенсита, отпущенного при 200 °С, 1 ч; $T_{\text{изм}} = 65 \text{ K}$.

$= 34,6 \text{ Тл}$) и исчезают все СТС спектра мартенсита (поля 38,3; 36,0; 33,6; 31,7; 27,6; 27,7 Тл). Вместе с тем возрастает интенсивность СТС с полями $26,1 \pm 0,4$ и $19,1 \pm 0,2 \text{ Тл}$ и удается разрешить новые СТС с $H_{\text{св}} = 25,2$ и $23,2 \text{ Тл}$. Параметры СТС с $H_{\text{св}} = 25,2 \text{ Тл}$ близки к данным для цементитного спектра.

Отпуск при 300 °С (рис. 38, а) приводит к исчезновению линий остаточного аустенита и появлению интенсивных линий цементита с $H_{\text{св}} = 24,8 \text{ Тл}$. Изменяются параметры СТС с полями 26,1 и 19,1 Тл (25,8 и 19,3 Тл после нагрева до 300 °С) (см. табл. 3.2.1). После отпуска при 400 °С (рис. 38, б) спектр состоит из линий феррита и цементита ($H_{\text{св}} = 34,6$ и $24,8 \text{ Тл}$).

Приведенная выше последовательность изменений в ЯГР спектре отражает процесс перераспределения углерода при отпуске мартенсита. Изменение СТС кластеров после отпуска при 100 °С свидетельствует о перестройке структуры областей, обогащенных углеродом. Появление двух новых секстетов с $H_{\text{св}} = 19,4 \pm 0,5$ и $26,0 \pm 0,7 \text{ Тл}$ можно рассматривать как следствие увеличения содержания углерода в кластерах при их трансформации в структуру ϵ -карбида. Принадлежность данных компонент ϵ -карбиду подтверждается сравнением с параметрами спектра синтетического ϵ -карбида [196]. В спектре отпущенного при 200 °С образца достаточно корректно отмечаем увеличение относительной интенсивности СТС с $H_{\text{св}} = 19,4$ и $26,0 \text{ Тл}$. Большая интенсивность позволила определить параметры данных СТС (поля $19,1 \pm 0,2$ и $26,1 \pm 0,4 \text{ Тл}$ соответственно; см. табл. 3.2.1). Отношение интенсивностей данных компонент 2 : 1 хорошо согласуется с соответствующим значением для синтетического ϵ -карбида.

Однако полученные значения δ и 4ϵ не согласуются с данными [188] для синтетического ϵ -карбида. Нужно также отметить, что данные [188] не удовлетворяют критерию инвариантности ядерных констант

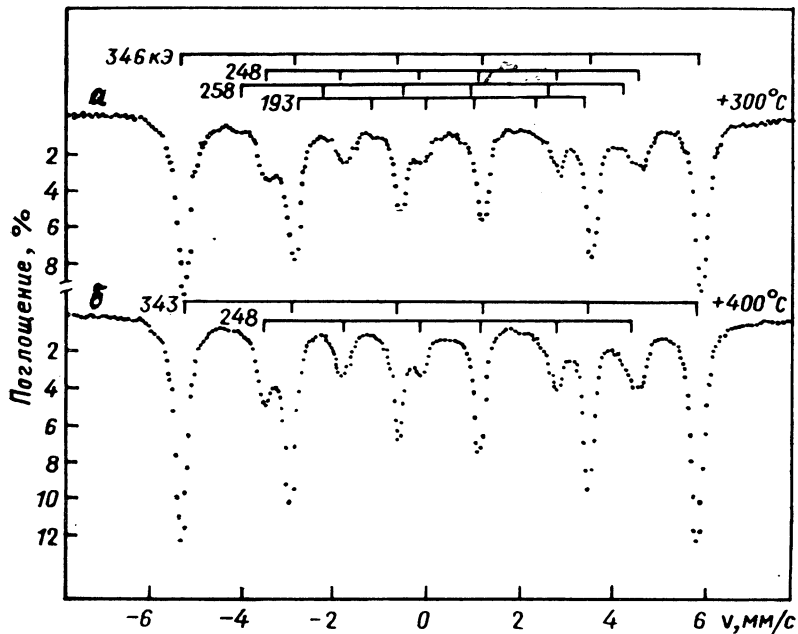


Рис. 38. Спектр мартенсита, отпущенного в течение 1 ч при 300 (а) и 400°С (б); $T_{\text{изм}} = 65 \text{ К}$.

$k = 0,77$, что свидетельствует о неточном определении положения отдельных линий. Анализ работы [188] приводит к выводу, что достаточно корректно в ней определены расстояния между крайними линиями секстета, т. е. значения сверхтонкого поля, которыми можно пользоваться для идентификации компонент спектра.

Две СТС с параметрами, близкими к указанным выше (с учетом температурной зависимости $H_{\text{св}}$), получены авторами [197] для ϵ -карбида, выделенного из кремнистой стали. Приводимый в [197] спектр содержит также парамагнитный дублет, что авторы объяснили малыми размерами карбидных частиц. Парамагнитная часть спектра в нашем эксперименте после отпуска при 100 и 200 °С действительно несколько изменяется. Однако если бы причиной этого было образование парамагнитного карбида, доля одиночной линии в парамагнитном спектре уменьшалась бы, в то время как в действительности она увеличивается. Это может свидетельствовать лишь о старении остаточного аустенита и образовании в нем областей, обогащенных углеродом. Можно полагать, что получение парамагнитной компоненты вызвано процедурой экстрагирования. По-видимому, нет оснований считать выделения ϵ -карбида при низкотемпературном отпуске стали парамагнитными.

При 200 °С процесс перестройки кластеров заканчивается, и поля $27,7 \pm 0,3$; $27,6 \pm 0,3$ и $38,3 \pm 0,3 \text{ Тл}$, связанные с кластерами углерода, исчезают. Параметры одной из СТС, возникающих при 200 °С,

а именно $H_{св} = 25,2 \pm 0,3$ Тл, $\delta = 0,58$ мм/с и $4\epsilon = -0,109$ мм/с (см. табл. 3.2.1), близки к значениям соответствующих параметров в равновесном цементите. Появление линий цементита вполне закономерно, поскольку при отпуске высокоуглеродистого мартенсита на двойниковых прослойках возможно зарождение цементита без образования промежуточного ϵ -карбида [198].

Таким образом, данные ЯГР свидетельствуют о выделении ϵ -карбида и цементита при низкотемпературном отпуске мартенсита и не согласуются с выводом [180], что единственной карбидной фазой, образующейся на всех стадиях отпуска, является цементит. Образование ϵ -карбида можно, по-видимому, рассматривать как процесс перестройки структуры существующих в состаренном мартенсита упорядоченных углеродистых кластеров. Сверхтонкая структура низкой интенсивности с полем $23,2$ Тл, появляющаяся при 200°C , может принадлежать атомам железа в областях, обогащенных углеродом, что не противоречит общепринятому представлению о повышенном содержании углерода в мартенсите, отпущенном ниже температуры третьего превращения. После отпуска при 300°C , т. е. в начале третьего превращения, система линий с $H_{св} = 23,2$ Тл, не наблюдалась, следовательно, основными компонентами при этих температурах являются ϵ -карбид, цементит и чистое железо. В температурном интервале третьего превращения ($300\text{—}400^\circ\text{C}$) уменьшается интенсивность линий ϵ -карбида и возрастает доля цементита. Спектр цементита, образующегося при 300°C , отличается от данных для равновесного состояния несколько большей величиной квадрупольного взаимодействия, что можно, по-видимому, объяснить наличием дефектов кристаллического строения в его решетке. После отпуска при 400°C параметры цементитного спектра приближаются к равновесным.

Обращает внимание заметное увеличение интенсивности линий чистого железа при повышении температуры отпуска от 300 до 400°C (см. рис. 38), т. е. в процессе третьего превращения. Этот результат, наверное, может быть объяснен наряду с карбидной реакцией образованием цементита атомами углерода, содержащимися в дислокационных атмосферах, вследствие чего увеличивается доля атомов чистого железа.

Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии χ -карбида в отпущенном мартенсите. Спектр ЯГР синтетического χ -карбида Fe_5C_2 с моноклинной решеткой хорошо изучен [189, 190] и характеризуется наличием трех СТС для кристаллографически неэквивалентных атомных позиций, заметно отличающихся по параметрам от СТС ϵ -карбида и цементита. В изученных нами спектрах не наблюдаются линии, которые можно было бы связать с образованием промежуточного χ -карбида в процессе карбидного превращения $\epsilon \rightarrow \Theta$.

Таким образом, исследование отпущенного мартенсита методом ЯГР подтверждает в основном общепринятую схему фазовых превращений при отпуске закаленной стали и не дает оснований для ревизии сложившихся представлений.

3.3. ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ОТПУСКЕ МАРТЕНСИТА

Для понимания механизма карбидообразования при отпуске легированных сталей необходимы данные о распределении атомов легирующих элементов на различных стадиях отпуска. Принято считать (например, [199—201]), что карбидная фаза, выделяющаяся на первой стадии отпуска легированного мартенсита, имеет то же содержание легирующих элементов, что и исходный мартенсит, а при дальнейшем нагреве происходит перераспределение легирующих элементов. В частности, карбидообразующие элементы, хорошо растворяющиеся в цементите (марганец и хром), диффундируют в цементит, в то время как концентрация графитообразующих элементов с увеличением температуры и продолжительности отпуска уменьшается. Однако в последние годы предпринята попытка опровергнуть представления о диффузии марганца и хрома в цементит на основании данных химического анализа карбидных осадков, данных фотоэлектронной спектроскопии и микро-рентгеноспектрального анализа реплик, содержащих экстрагированные из отпущенного мартенсита карбидные частицы [202, 203]. Таким образом, вопрос о перераспределении атомов легирующих элементов при отпуске мартенсита выше третьего превращения требует дополнительного рассмотрения.

По-видимому, наиболее эффективным для решения данного вопроса является мессбауэровское исследование отпущенного мартенсита, поскольку оно позволяет проследить изменение состояния карбидной фазы без применения процедуры экстрагирования. В то же время размеры исследуемых частиц в отличие от традиционных дифракционных методов не ограничивают применения метода ЯГР. Авторы [204] выполнили мессбауэровское исследование порошков карбидных фаз $(\text{Fe}_{1-x}, \text{Cr}_x)_3\text{C}$, $(\text{Cr}_{1-x}, \text{Fe}_x)_7\text{C}_3$, $(\text{Cr}_{1-x}, \text{Fe}_x)_{23}\text{C}_6$, выделенных из высокоотпущенных легированных сталей, идентифицируя тип карбида по рентгенограммам. Было показано, что обогащение цементита хромом уменьшает сверхтонкое поле на ядрах ^{57}Fe и точка Кюри цементита может быть смещена в область температур ниже комнатной, причем измерения при 80 К фиксируют ферромагнитный цементит. В то же время карбид $(\text{Cr}_{1-x}, \text{Fe}_x)_7\text{C}_3$ остается парамагнитным при 80 К. Существенно для анализа то, что при экстрагировании карбидной фазы в [204] получали крупнокристаллический порошок.

Карбидообразование при отпуске мартенсита никелевой, хромистой и марганцевой сталей исследовано в [205, 206]. Было зафиксировано существенное уменьшение ширины линий цементита в ЯГР спектрах никелевой стали по сравнению с углеродистой при повышении температуры в интервале 400—600 °С и появление парамагнитной компоненты в спектрах высокоотпущенного марганцевого и хромистого мартенсита (рис. 39).

Уширение линий в ЯГР спектрах обусловлено в определяющей степени концентрационными неоднородностями, поскольку вклад статических смещений атомов незначительно превышает ошибку измерений [207]. В этой связи уменьшение ширины линий в спектрах углеро-

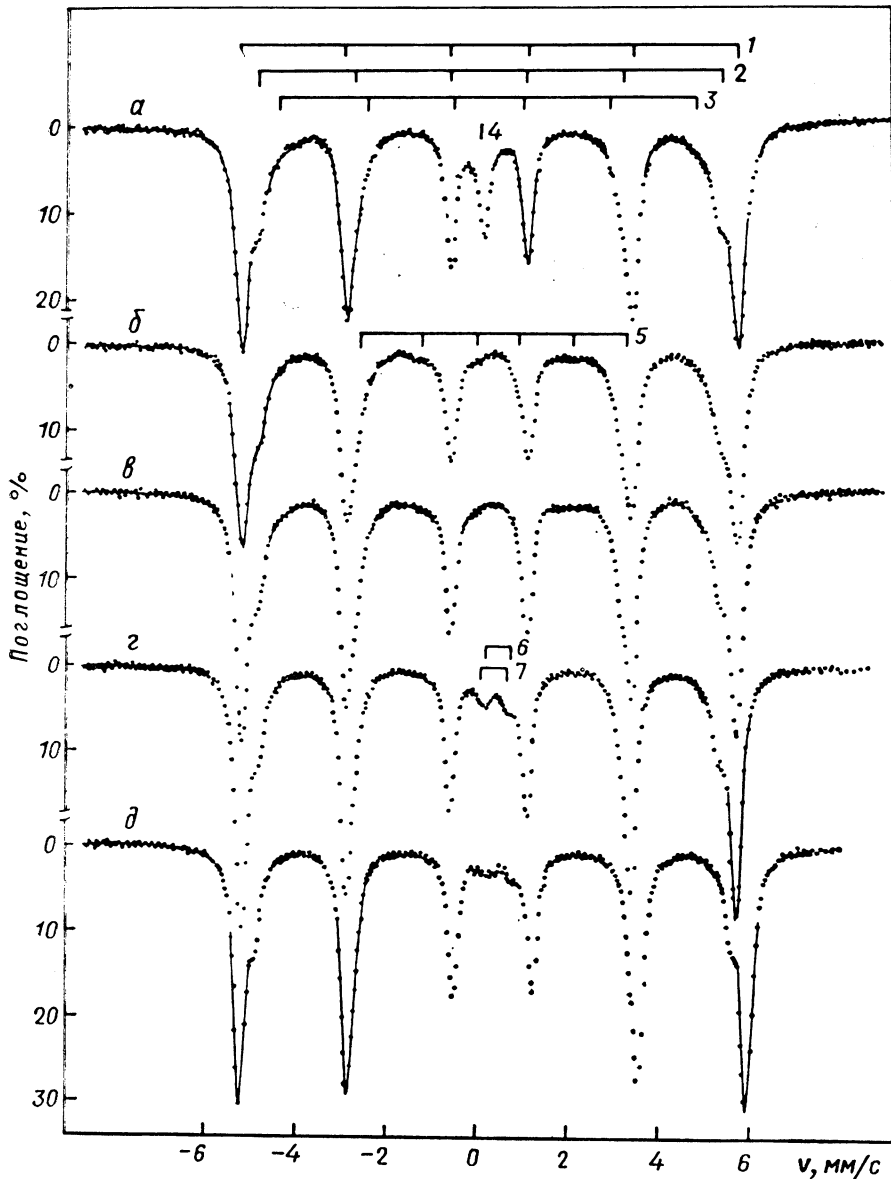


Рис. 39. ЯГР спектры стали 50Г4:

а — закалка от 1100 °С; *б—г* — отпуск соответственно при 300 °С, 1 ч; 400 °С, 1 ч; 600 °С, 1 ч; съемка при 20 °С; *д* — то же, что и *г*, съемка при -196 °С; *1—3* — секстеты, принадлежащие атомам железа в мартенсите, не имеющим в ближайшем окружении атомов легирующих элементов и имеющим в первой координационной сфере атомы марганца и углерода соответственно; *1* — компонент от атомов железа в аустените; *5* — секстет, принадлежащий атомам железа в ферромагнитном цементите; *6, 7* — дублеты, соответствующие атомам железа в *G*- и *S*-узлах парамагнитного цементита.

дистого мартенсита после отпуска выше 400 °С означает, что непосредственно по окончании третьего превращения цементит неоднороден по составу и, по-видимому, некоторые позиции для атомов углерода в его решетке остаются вакантными.

Уширение линий феррита и цементита в спектрах железоникелевых сплавов вызвано влиянием атомов никеля на величину z -проекции магнитных моментов близлежащих атомов железа, таким образом более резкое уменьшение ширины линий цементита при повышении температуры отпуска никелевой стали по сравнению с углеродистой может быть объяснено понижением концентрации никеля в цементите наряду с установлением равновесной концентрации по углероду. Уход атомов никеля из цементита в феррит наблюдается также при нагреве холоднодеформированной патентированной стали (см. гл. 5), где ввиду отсутствия третьего превращения увеличение интенсивности линий цементита однозначно свидетельствует о замене атомов никеля в решетке цементита атомами железа по мере повышения температуры нагрева.

Пониженное значение сверхтонкого поля цементита в спектрах марганцевого и хромистого мартенсита после отпуска при 300 и 400 °С свидетельствует о легировании цементита марганцем. К аналогичному выводу приводят данные термомагнитных исследований, фиксирующих смещение точки Кюри цементита в отпущенной марганцевой стали. Сильное размытие линий цементитного секстета (рис. 39, линии b , $в$) означает неоднородность распределения атомов марганца в цементите. Повышение температуры отпуска до 600 °С сопровождается исчезновением линий цементитного секстета (рис. 39, линия $г$), хотя термомагнитный анализ после отпуска фиксирует ферромагнитный карбид с существенно пониженной интенсивностью и точкой Кюри. Отсутствие цементитного секстета в ЯГР спектре следует, по-видимому, объяснить значительной неоднородностью цементита по марганцу, приводящей к набору низкоинтенсивных цементитных секстетов, неразличимых в статистическом разбросе. Фиксация методом ТМА точки Кюри соответствует субмикроребрам цементита с минимальной концентрацией марганца.

Параметры парамагнитного дублета в спектре отпущенной стали 50Г4 (значения квадрупольного расщепления и изомерного сдвига) близки к данным для синтетических карбидов $(Fe, Mn)_3C$, полученным в работе [208]. Наличие парамагнетизма при комнатной температуре означает в соответствии с [208], что содержание марганца в цементите превышает 10 %. В [205] разделен вклад в линии дублета от атомов железа в G - и S -узлах решетки цементита, и полученное соотношение интегральных интенсивностей $S_G/S_S = 1,56$, меньшее, чем в легированном цементите (2 : 1), дало основание заключить, что атомы марганца предпочитают занимать в решетке цементита G -узлы, в ближайшем окружении которых находится больше атомов углерода по сравнению с S -узлами. О значительном легировании цементита марганцем свидетельствует также уменьшение изомерного сдвига. Полученные результаты опровергают вывод работы [202] об отсутствии диффузии марганца в цементит в процессе отпуска марганцевой стали.

Изменения в ЯГР спектрах при отпуске хромистой стали в целом

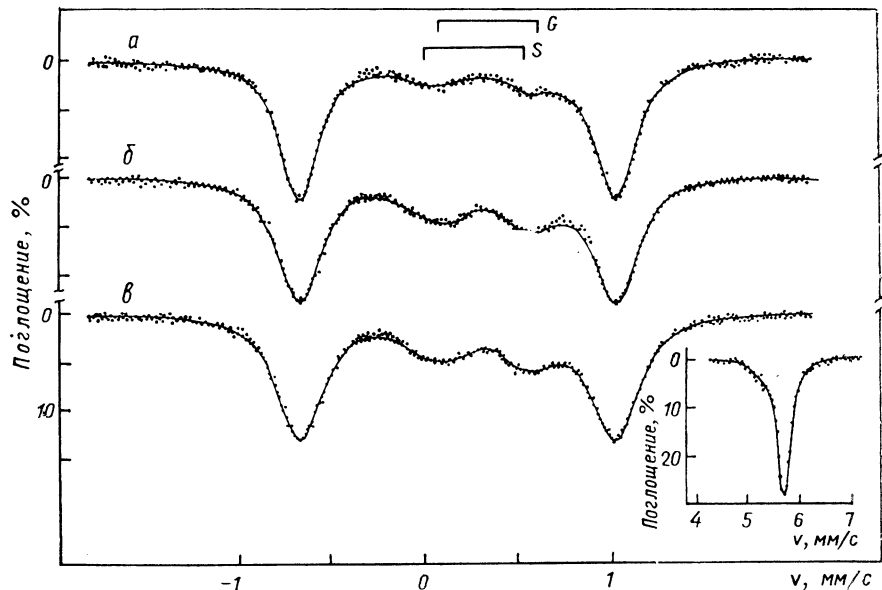


Рис. 40. Центральная часть ЯГР спектров стали 50X2:

а — отпуск при 600 °С, 1 ч; б, в — отпуск при 700 °С, 1 ч и 10 ч соответственно, съемка при 20 °С. На вставке — линия $+\frac{3}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$ после отпуска при 700 °С, 10 ч; G, S — дублеты, принадлежащие атомам железа в G- и S-узлах решетки парамагнитного цементита.

аналогичны изменениям, наблюдаемым в структуре спектров марганцевого мартенсита. Однако идентификация парамагнитной компоненты в отличие от марганцевой стали затруднена, поскольку в хромистой стали образуется специальный карбид, и парамагнитный дублет в ЯГР спектре может возникать как результат обогащения цементита хромом либо образования карбида $(\text{Cr}_{1-x}, \text{Fe}_x)_7\text{C}_3$. Идентификация типа карбидной фазы была выполнена на основе следующих данных [205]. Изомерный сдвиг спектра ферромагнитного цементита в отпущенной при 300 °С стали 50X2 меньше, чем в стали 50. Повышение температуры отпуска от 300 до 400 °С сопровождается уменьшением изомерного сдвига ферромагнитного цементита, что должно иметь место, если цементит насыщается хромом. Карбидная фаза, образующаяся после отпуска хромистой стали при 600 °С, 1 ч, парамагнитна при 20 °С и ферромагнитна при 77 К, что соответствует данным [204] для цементита $(\text{Fe}_{1-x}, \text{Cr}_x)_3\text{C}$. Анализ парамагнитного дублета (рис. 40) показывает, что сверхтонкая структура аналогична таковой для цементита с соотношением интенсивностей $S_G/S_S < 2$, чего и следовало ожидать из-за повышенного сродства хрома к углероду и соответственно тенденции атомов хрома оккупировать преимущественно G-узлы в решетке цементита. Таким образом, карбид, образующийся в процессе отпуска стали 50X2 при 600 °С, 1 ч, является цементитом, легированным хромом.

Отпуск при 700 °С (рис. 40, линии б, в) приводит к увеличению интенсивности парамагнитного дублета с изменением его симметрии (расчет соотношения S_G/S_S дает значение 5,7/1 для отпуска при 700 °С, 10 ч) и уширению центральных линий феррита, в то время как сателлиты на крайних линиях $\frac{\pm 3}{2} \rightarrow \frac{\pm 1}{2}$ практически исчезают, а ширины крайних линий феррита уменьшаются (см. вставку на рис. 40). Наблюдаемую эволюцию ЯГР спектра можно объяснить увеличением доли парамагнитного карбида и взаимным наложением парамагнитной компоненты и секстета от ферромагнитного цементита с малым сверхтонким полем, обусловленным обеднением феррита атомами хрома и переходом их в карбид. Наличие в спектре компоненты с малым сверхтонким полем, принадлежащей ферромагнитному цементиту, обуславливает наблюдаемое уширение центральных линий феррита и искажение структуры парамагнитного дублета (соотношение S_G/S_S). Если бы уширение центральных линий феррита было вызвано образованием богатых хромом субмикрорегионов вследствие растворения цементита как промежуточным этапом при формировании специального карбида, то интенсивность парамагнитного дублета уменьшалась бы.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о диффузии хрома в цементит при температурах отпуска выше третьего превращения.

Вывод о насыщении цементита хромом в процессе отпуска возможен также на основании данных термомагнитного анализа, фиксирующего понижение точки Кюри цементита при повышении температуры отпуска хромистой стали. В связи с этим отметим, что содержащаяся в [203] критика термомагнитных исследований, по нашему мнению, ошибочна. Изменение точки Кюри карбидных фаз при отпуске стали до температур ниже третьего превращения связано с изменением их состава по углероду, а не с зависимостью магнитных свойств от размеров карбидных частиц, как это представляется в [203]. Ссылки на будто бы обнаруженный в мессбауэровских спектрах суперпарамагнетизм дисперсных карбидных частиц основаны на результатах ЯГР исследований мелкодисперсных карбидных осадков, в то время как в ЯГР спектрах отпущенного железоуглеродистого мартенсита на всех стадиях отпуска не фиксируется появление парамагнитных карбидов.

Результаты выполненного исследования свидетельствуют о перераспределении легирующих элементов между цементитом и ферритом в процессе отпуска стали при температурах выше третьего превращения.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИМЕСЕЙ ВНЕДРЕНИЯ С ДИСЛОКАЦИЯМИ В α -ЖЕЛЕЗЕ

Дислокационно-примесное взаимодействие является эффектом, имеющим большое практическое значение. В частности оно лежит в основе деформационного старения, механизм и кинетика которого были предметом многочисленных исследований. Как показано далее, связь атомов углерода с дислокациями определяет также некоторые существенные следствия взаимодействия дислокаций с карбидными частицами. В настоящей главе рассматриваются два вопроса, связанные дислокационно-примесным взаимодействием: влияние легирующих элементов на энтальпию связи атомов углерода и азота с дислокациями в α -железе и механизм релаксации Снука — Кестера (С — К-релаксации). Первый из них важен для понимания процессов, происходящих при пластической деформации и термической обработке легированных сталей, второй исследуется нами с целью применения широко известного эффекта для получения информации о практически важных свойствах деформированной стали.

4.1. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СВЯЗЬ ДИСЛОКАЦИЙ С ПРИМЕСЯМИ ВНЕДРЕНИЯ В α -ЖЕЛЕЗЕ

Возможность экспериментального определения эффективной («кажущейся») энтальпии взаимодействия примесей внедрения с дислокациями представляет метод АЗВТ. В работах [145, 209, 210] при исследовании железа и его сплавов в области низких частот наблюдалась линейная зависимость обратного Q^{-1} от деформации ϵ и приводились экспериментальные доказательства взаимосвязи наклона этой прямой $\Delta Q^{-1}/\Delta \epsilon = \text{tg } \alpha$ со степенью закрепления дислокаций атмосферами примесей. Исследования температурной зависимости $\text{tg } \alpha$ позволяют оценить эффективное значение энергии связи $U_{\text{св}}$ дислокаций с примесями внедрения и температуру конденсации $T_{\text{к}}$, ниже которой атмосфера термически устойчива.

Легирование железа элементами замещения меняет степень взаимодействия дислокаций с примесями внедрения. Некарбидообразующие кобальт, никель, кремний, алюминий уменьшают энергию связи $U_{\text{св}}$ [145, 209].

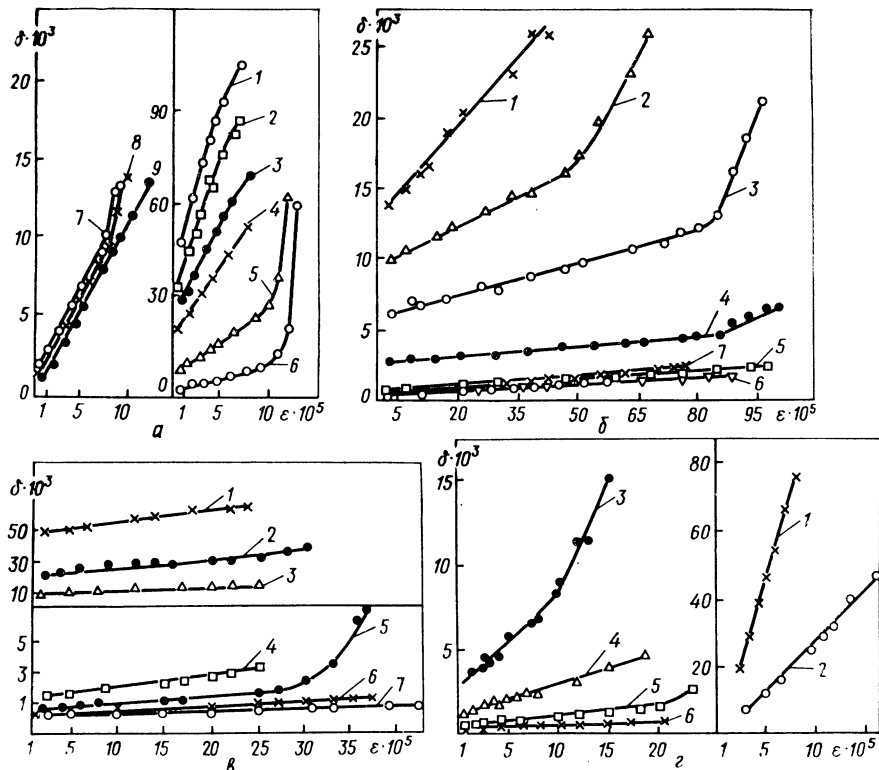


Рис. 41. Амплитудная зависимость логарифмического декремента в сплавах:
 α — Fe — V (0,35 ат.%) при 550 (1), 500 (2), 470 (3), 450 (4), 400 (5), 300 (6), 250 (7), 200 (8) и 20 °C (9);
 δ — Fe — Mn (3,9 ат.%) при 525 (1), 505 (2), 480 (3), 455 (4), 400 (5), 350 (6), 200 (7) и 20 °C (8); α — Fe — Mo (0,5 ат.%) при 640 (1), 620 (2), 600 (3), 550 (4), 500 (5), 200 (6) и 20 °C (7); α — Fe — Cr (1 ат.%) при 550 (1), 500 (2), 470 (3), 400 (4), 200 (5), 20 °C (6)

Аналогичный результат получен для карбидообразующих титана [145] и ванадия [210]. Повышение $U_{\text{св}}$ и $T_{\text{к}}$ наблюдали [209, 211] при легировании железа хромом (5 %) и марганцем (от 0,1 до 2,4 %). В отличие от этого в работе [213] не выявлено существенного влияния легирования на взаимодействие примесных атомов с дислокациями. Данные о влиянии легирования на подвижность дислокаций в феррите систематизированы в работах [212, 214].

На рис. 41 приведены амплитудные зависимости логарифмического декремента δ в некоторых сплавах железа. Линейный характер изменения δ на начальных стадиях деформации подтверждает обоснованность обработки экспериментальных результатов по методике [145] в координатах $\ln \lg \alpha \sim T^{-1}$ (рис. 42).

В табл. 4.1.1 представлены рассчитанные значения $U_{\text{св}}$ и $T_{\text{к}}$.

В чистом железе $U_{\text{св}} \approx 0,8$ эВ. Легирование железа титаном и ванадием привело к заметному уменьшению эффекта закрепления дислокаций. Вольфрам, молибден, хром увеличивают эффект блокирования

и соответственно повышают значения $U_{св}$ и T_K . Максимальные значения этих величин 1,86 эВ и 496 °С получены в сплаве с 0,5 ат. % Мо.

Различное влияние карбидообразующих титана, ванадия, ниобия, с одной стороны, и хрома, молибдена, вольфрама — с другой, возможно, связано с разной энергией диссоциации образуемых ими карбидов (данные для них приведены в [215]).

Карбид	TiC	VC	Mo ₂ C	MoC	W ₂ C	WC	Cr ₂₃ C ₆	Cr ₇ C ₃
Энергия диссоциации, эВ	1,39	1,24	0,485	0,109	0,485	0,372	0,40	1,33

Энергия связи углерода в карбидах титана и ванадия (1,39 и 1,21 эВ соответственно) значительно превосходит энергию связи углерода с дислокациями (0,8 эВ). Титан, ванадий и ниобий эффективно рафинируют железо по углероду, резко уменьшая значение $U_{св}$. Подобное поведение можно объяснить, следуя [145] и используя представления Фриделя о термическом активируемом отрыве дислокаций от точек закрепления при измерении амплитуднозависимого Q^{-1} , согласно которым вероятность отрыва v с температурой изменяется как

$$v \sim \exp \left(- \frac{U_m - \sigma b d l}{k_B T} \right),$$

где U_m — истинная энергия связи; b — вектор Бюргерса; l — расстояние между точками закрепления дислокаций; σ — приложенное напряжение; d — расстояние, на котором эффективны силы взаимодействия. Очистка железа от углерода приводит к значительному увеличению l , т. е. дислокации оказываются свободными. При легировании железа молибденом, вольфрамом, хромом, энергия диссоциации карбидов которых не превышает 0,5 эВ, дислокации остаются закрепленными углеродом, а наличие указанных легирующих элементов в твердом растворе увеличивает степень их закрепления. В сплавах с марганцем максимальное закрепление дислокаций наблюдалось при 3,9 ат. % Мп; дальнейшее повышение содержания марганца привело к ослаблению эффекта и при 8 ат. % значение $U_{св}$ пони-

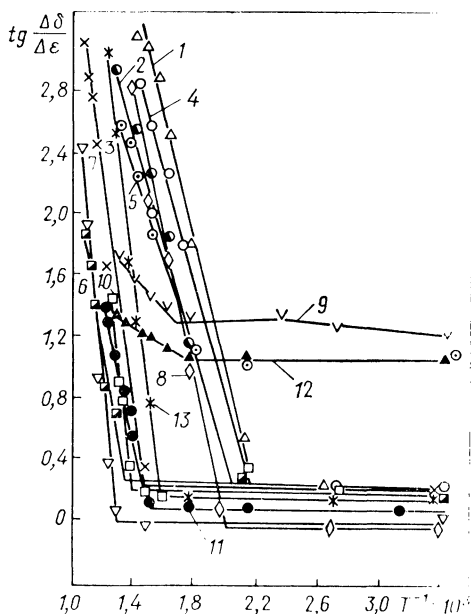


Рис. 42. Температурная зависимость рассеяния энергии при обратимом перемещении дислокаций:

1 — Fe; 2 — Fe — W (0,1 ат. %); 3 — Fe — W (0,35); 4 — Fe — V (0,14); 5 — Fe — V (0,35); 6 — Fe — Mo (0,25); 7 — Fe — Mo (0,5); 8 — Fe — Ti (0,16); 9 — Fe — Ti (0,40); 10 — Fe — Mn (3,9); 11 — Fe — Mn (5,9); 12 — Fe — Mn (8,0); 13 — Fe — Cr (1,0 ат. %).

Т а б л и ц а 4.1.1. Энтальпия связи дислокаций с примесными атомами и температура конденсации дислокационных атмосфер сплавов железа

Сплав, ат %	$U_{св}$, эВ	t_k , °C	Источник
α -Fe	0,80	210	[212]
Fe + 0,1 % W	0,78	235	[212]
Fe + 0,85 % W	1,45	420	[212]
Fe + 0,14 % V	0,71	200	[212]
Fe + 0,35 % V	0,60	290	[212]
Fe + 0,25 % Mo	1,20	465	[212]
Fe + 0,5 % Mo	1,86	495	[212]
Fe + 0,40 % Ti	0,24	—	[212]
Fe + 0,55 % Nb	0,11	385	[212]
Fe + 1,0 % Mn	1,85	415	[212]
Fe + 3,9 % Mn	1,76	430	[212]
Fe + 5,9 % Mn	0,90	400	[212]
Fe + 8,0 % Mn	0,12	280	[212]
Fe + 1,0 % Cr	1,80	380	[212]
Fe + 0,5 % Cu	0,53	240	[214]
Fe + 5 % Co	0,39	300	[145]
Fe + 5,4 % Si	0,55	350	[145]
Fe + 5,0 % Ni	0,20	280	[209]

зилось до 0,12 эВ, как и в сплаве, очищенном титаном в количестве 0,4 %.

Обсудим два возможных механизма влияния легирующих элементов на взаимодействие дислокаций с примесями внедрения в α -железе. Согласно [209], легирование влияет на $U_{св}$, изменяя растворимость примесей внедрения на дислокациях благодаря образованию атмосфер из атомов примесей замещения. Таким образом, в зависимости от влияния легирующих элементов на термодинамическую активность углерода и азота они должны уменьшать (никель, кобальт, кремний, алюминий,

медь) или повышать (титан, ванадий, ниобий, хром, молибден, вольфрам, марганец) концентрацию указанных атомов на дислокациях и соответственно $U_{св}$. Данные табл. 4.1.1 для титана, ванадия и ниобия согласуются с предсказанным в [145] рафинирующим влиянием указанных элементов на твердый раствор вследствие высокой энтальпии связи в соответствующих карбидных и нитридных фазах. Однако снижение $U_{св}$ при повышенных концентрациях марганца нельзя объяснить взаимодействием примесей замещения — примесей внедрения на дислокациях. Кроме того, атмосферы примесей замещения могут образовываться лишь в отожженных сплавах, и для свежих дислокаций, введенных в сплав при пластической деформации, $U_{св}$ не должна изменяться под влиянием легирования, если эффект легирования сводится к локальному изменению растворимости углерода и азота. Тем не менее влияние легирующих элементов на сопротивление микропластической деформации железа наблюдается после деформационного старения при температурах до 250 °C, в то время как деформационное старение в бинарных сплавах железо — легирующий элемент, т. е. образование дислокационных атмосфер примесей замещения, фиксируется при 400—450 °C [216].

Другим возможным объяснением приведенных выше экспериментальных данных является влияние легирующих элементов на энергию дефекта упаковки (ЭДУ) в α -железе.

4.2. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА ЭНЕРГИЮ ДЕФЕКТА УПАКОВКИ В α -ЖЕЛЕЗЕ

До настоящего времени отсутствуют достоверные количественные экспериментальные данные об изменении энергии дефекта упаковки в α -железе в зависимости от процентного содержания легирующих элементов. Отчасти это связано с тем, что дислокации в железе расщеплены весьма слабо, поэтому, с одной стороны, прямые методы электронной микроскопии не позволяли получать необходимого разрешения. С другой стороны, косвенные методы, и среди них рентгенографический, не обеспечивают необходимой точности, поскольку методика разделения факторов, обуславливающих уширение рентгеновских линий, является сравнительно корректной лишь при отсутствии текстуры деформации, в частности, она совершенно неприменима к α -железу, где имеется не кажущаяся, а фактическая анизотропия областей когерентного рассеяния.

Рассмотрим результаты исследования ЭДУ в бинарных сплавах железа, выполненного с применением нового косвенного метода определения ширины расщепления дислокаций по результатам позитронно-электронной аннигиляции [217]. Применение позитронной аннигиляции обусловлено тем, что позитроны, попадающие в металл с достаточной плотностью дислокаций, аннигилируют в окрестности дислокационных ядер [218, 219]. Метод определения ширины дислокаций по спектрам углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ) достаточно подробно описан в работе [220]. Здесь укажем только на узловые моменты данного метода.

Как впервые показано экспериментально в [221] и впоследствии подтверждено в [220], спектр УРАФ d -переходного металла разлагается на две параболы и гауссиану. Парабола отвечает аннигиляции позитронов с газом свободных электронов. В этом приближении показано, что по данным одной параболы можно определять число sp -электронов (z_{sp}) на атом, а по данным другой — число spd -электронов (z_{spd}) на атом. Затем находится концентрация нелокализованных d -электронов $z_d = z_{spd} - z_{sp}$. По значениям z_d и коэффициента χ относительного вклада нелокализованных d -электронов в связующие гибриды определяется осциллирующий потенциал взаимодействия частичных дислокаций. Далее в предположении о целочисленности значений ширины расщепления дислокации относительно модуля вектора Бюргерса определяется энергетически выгодное положение линии частичной дислокации.

Числа z_{sp} , z_{spd} и z_d -электронов на атом, определенные в результате разложения кривых УРАФ, а также рассчитанные значения ширины расщепления дислокаций ω в серии бинарных сплавов приведены в табл. 4.2.1. Зависимость ширины расщепления от процентного содержания второй компоненты в сплавах железа показана на рис. 43.

Рассмотрим, как изменяются числа электронов на атом различных групп в зависимости от концентрации s второго компонента и как эти изменения коррелируют с шириной расщепления дислокаций. В твердых растворах железа с марганцем при повышении содержания последнего число sp -электронов растет. В области концентрации от 3,5 до

Таблица 4.2.1. Некоторые физические характеристики сплавов железа

Металл	z_{sp} , элект- рон/атом	z_{spd} , элект- рон/атом	z_d , элект- рон/атом	ω/b	γ , мДж/м ² (эрг/см ²)
α -Fe	1,84	3,80	1,96	4	260 ± 13
Fe + 3,2 % Si	2,22	5,66	3,82	26	41 ± 2
Fe + 2 % Mn	1,97	3,56	1,59	3	347 ± 18
Fe + 3,5 % Mn	2,06	3,48	1,42	2	520 ± 26
Fe + 5 % Mn	2,43	7,14	4,71	4	260 ± 13
Fe + 7,5 % Mn	2,51	8,19	5,68	7	149 ± 8
Fe + 2 % Co	2,04	4,13	2,09	6	173 ± 9
Fe + 5 % Co	1,87	3,95	2,08	6	173 ± 9
Fe + 10 % Co	1,80	4,62	2,82	6	173 ± 9
Fe + 2 % Ni	2,36	7,8	4,44	7	149 ± 8
Fe + 5 % Ni	1,97	5,44	3,47	8	130 ± 7
Fe + 10 % Ni	1,74	5,31	3,57	11	95 ± 5

Примечание. Для ω ошибка выбора минимума совпадения с линией частичной дислокации равна $\pm 0,5 \cdot 10^{-10}$ м

5 % наблюдается довольно резкое увеличение числа этих электронов. Еще более заметные изменения в этой области концентраций происходят с числами spd - и d -электронов на атом. Если до 3,5 % Mn эти числа уменьшаются, то при большем содержании марганца они резко возрастают, причем число почти свободных spd -электронов приближается к общему числу внешних электронов для свободного атома железа. Такой ход электронной концентрации качественно коррелирует с изменением ширины расщепления дислокаций.

В сплавах Fe — Co и Fe — Ni наблюдается несколько иная картина. С повышением содержания легирующего элемента количество sp -электронов уменьшается, причем темп уменьшения выше для твердых растворов железа с никелем.

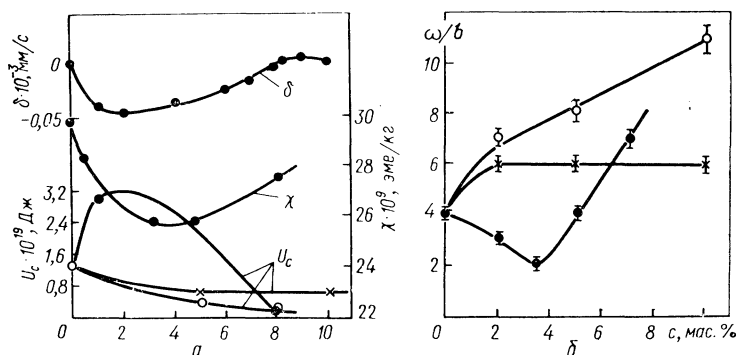


Рис. 13. Изменение физических характеристик (а) и ширины дислокаций (б) в зависимости от концентрации легирующего элемента в сплавах:

● — Fe — Mn; × — Fe — Co, ○ — Fe — Ni; δ — данные [137, 223]; χ — [224]; U_c — наши данные (см. § 4.2).

Ширина дислокаций резко увеличивается в сплаве Fe + 3,2 % Si, монотонно возрастает с повышением концентрации никеля, после начального повышения стабилизируется в сплавах Fe — Co и немонотонно зависит от содержания марганца в сплавах Fe — Mn (см. табл. 4.2.1 и рис. 43). Для сплава Fe + 3,2 % Si имеются данные о величине γ , полученные методом электронной микроскопии ($\gamma = 0,04$ Дж/м²) (40 эрг/см²) [222]. Совпадение результатов свидетельствует о надежности примененного в данной работе метода.

Сравним полученные результаты с имеющимися в литературе данными об изменении электронной структуры, физических свойств и стабильности ОЦК фазы в сплавах железа. Отметим прежде всего, что концентрационная зависимость ширины дислокаций и соответственно ЭДУ в сплавах Fe — Co и Fe — Ni качественно коррелирует с данными о стабильности α -фазы, а именно, с более широкой областью существования ОЦК твердых растворов в железокобальтовых сплавах по сравнению с железоникелевыми.

В работе [137] сделан вывод о большей степени коллективизации и более однородном пространственном распределении d -электронов при повышении содержания марганца в сплавах Fe — Mn, что делает предпочтительной плотноупакованную структуру. С этим выводом согласуются данные таблицы о числе нелокализованных d -электронов (z_d) и увеличение ширины дислокаций в α -железе по мере приближения к концентрационной границе появления ϵ -фазы (см. рис. 43).

На рис. 43 приведена концентрационная зависимость изомерного сдвига δ [137, 223], парамагнитной восприимчивости χ [224] и энергии связи $U_{св}$ примесей внедрения с дислокациями (см. § 4.1) в железо-марганцевых сплавах. Обращает внимание факт существования на всех кривых экстремума в интервале концентраций марганца 3—4 %. Значения $U_{св}$ для железокобальтовых и железоникелевых сплавов нанесены по данным [145, 225].

Изомерный сдвиг δ отражает изменение зарядовой плотности s -электронов на ядрах атомов железа, зависящей от перераспределения s - и d -электронов. Прямое сопоставление данных δ и ω/b невозможно, поскольку δ определяется электронной структурой атомов железа, в то время как в ω/b дают вклад электроны атомов железа и марганца. Можно тем не менее отметить, что в рамках интерпретации [20] изменению изомерного сдвига в интервале концентраций 0—3 % Mn в сторону отрицательных значений, т. е. увеличению плотности s -электронов на ядре, соответствует уменьшение числа d - и увеличение числа sp -электронов. В то же время более положительному изомерному сдвигу в сплавах с 4—9 % Mn не противоречит наблюдаемое увеличение числа d -электронов.

Магнитная восприимчивость χ , как известно, пропорциональна плотности состояний на уровне Ферми, и совпадение концентрационной зависимости χ и ω/b может рассматриваться как подтверждение положения, согласно которому ЭДУ в переходных металлах обратно пропорциональна плотности состояний на поверхности Ферми [226].

Полученные результаты позволяют проверить обоснованность высказанного в § 4.1 предположения о связи между расщеплением

дислокаций и их взаимодействием с примесями внедрения. Немонотонную зависимость $U_{св}$ в сплавах Fe — Mn (см. табл. 4.1.1, рис. 43) можно объяснить изменением ширины дислокаций с повышением содержания марганца (см. табл. 4.2.1, рис. 43). Сравнение значений $U_{св}$ в сплавах Fe — Co и Fe — Ni с данными рис. 43 также удовлетворяет предположению о превалирующем влиянии ЭДУ на взаимодействие дислокаций с примесями внедрения в металлах с ОЦК решеткой.

Таким образом, легирование α -железа, вызывая перераспределение электронов в области ядра дислокации, изменяет степень их расщепления, что существенно сказывается на взаимодействии дислокаций с примесями внедрения.

4.3. РЕЛАКСАЦИЯ СНУКА—КЕСТЕРА

Максимум вблизи 200 °С при частотах ~ 1 Гц на кривых температурной зависимости внутреннего трения деформированного α -железа впервые наблюдал Снук [227], показавший, что 40°-ный пик в деформированном железе, содержащем углерод и азот, не стабилен и исчезает после старения при 20—350 °С. Одновременно возникает другой пик при 200—250 °С. Снук полагал, что обнаружил явление, аналогичное эффекту Горского, заключающемуся в миграции атомов из областей сжатия в области растяжения под действием приложенного напряжения.

Первые исследования нового пика предприняли Вест [228] и Ке [229]. Наиболее детально пик в α -железе изучен в работах Кестера с сотрудниками [230—232], в связи с чем, следуя Новику и Берри [233], принято называть соответствующий релаксационный процесс С — К-релаксацией. К настоящему времени пик Снука — Кестера (С — К-пик) обнаружен в сплавах Nb — O, Ta — O, Nb — N, Mo — N. Аналогичный релаксационный процесс наблюдали также в наводороженном α -Fe, Mo и W.

4.3.1. Обзор экспериментальных данных

Кестер, Бангерт и Хан [230] получили веские экспериментальные доказательства того, что затухание при 200 °С в α -железе вызвано взаимодействием атомов углерода и азота с дислокациями.

Они показали, что высота пика $Q_{\max}^{-1}$ зависит от содержания примесей внедрения и степени деформации. $Q_{\max}^{-1}$, согласно [230], пропорциональна концентрации (C + N) %, измеряемой по высоте пика Снука. В работе [234] получена более слабая концентрационная зависимость $\ln Q_{\max}^{-1} = \frac{1}{3} \ln (C + N)$.

При данной степени деформации затухание увеличивается прямо пропорционально концентрации атомов внедрения в твердом растворе до некоторого предельного значения и остается неизменным при дальнейшем повышении содержания (C + N). Предельное значение затухания и концентрация насыщения повышаются при увеличении степени деформации.

Зависимость высоты пика от степени деформации при данном содержании примесей описывается монотонной кривой до тех пор, пока концентрация насыщения не превышает содержания (C + N) в твердом растворе, после чего $Q_{\max}^{-1}$ остается неизменным при дальнейшем деформировании.

Эти результаты авторы [230] объяснили, сопоставляя плотность дислокаций и количество атомов углерода и азота, необходимое для образования атмосфер. Следуя Коттреллу [235], предположившему, что в насыщенной атмосфере на каждую атомную плоскость, перпендикулярную линии дислокации, приходится один атом примеси, в работах [231, 232] определили плотность дислокаций ρ в холоднотемпературном железе из соотношения $c_s = \rho a^2$, где c_s — концентрация насыщения; a — параметр решетки. Полученные значения ρ не подтвердились в последующих электронномикроскопических исследованиях и были явно завышенными. Например, согласно [231], при деформации растяжением на 5 % $\rho = 1,2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, в то время как из данных электронной микроскопии получают лишь $\rho = 0,62 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ [236]. Это несоответствие свидетельствовало о большей плотности атомов внедрения в дислокационных атмосферах по сравнению с оценкой [231].

Температура 200°-го пика, по данным [230], изменяется с увеличением степени деформации, снижаясь от 230°С при 5 % до 185°С при 80 % суммарного обжатия. Это свидетельствует об уменьшении энтальпии активации релаксационного процесса либо об изменении частотного фактора. Энтальпия активации релаксации Снука — Кестера, измеренная в опытах по частотному сдвигу температуры пика, оказалась равной 1,5—1,6 эВ [230]. Последующие измерения не дали существенных уточнений этой величины.

Кестер и Кампшульте [232] сравнили вклад в 200°-ный пик от атомов углерода и азота. При равной концентрации твердого раствора пик оказался существенно (в 4,5 раза) выше в сплаве Fe — N по сравнению с Fe — C (рис. 44). Концентрация насыщения, возрастание которой не приводило к увеличению пика, в азотистом железе в девять раз превышала таковую для углеродистого железа, что дало авторам [232] основание предположить различную плотность дислокационных атмосфер в сплавах Fe — C и Fe — N. Это заключение противоречит, однако, результатам измерения эффективной энтальпии связи атомов

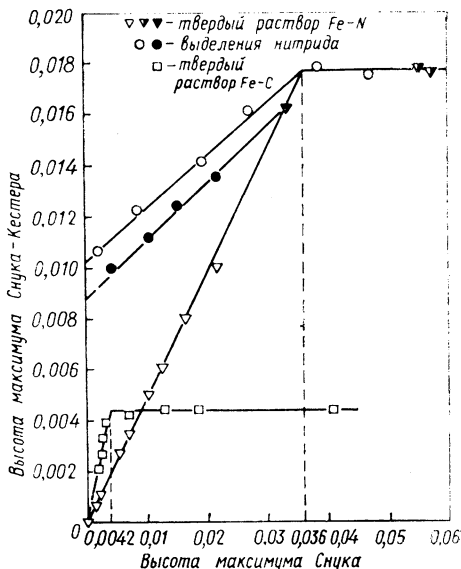


Рис. 44. Влияние концентрации примеси на высоту максимума С—К-релаксации в углеродистом и азотистом железе [232].

углерода и азота с дислокациями в феррите [237], согласно которым степень закрепления дислокаций, зависящая от плотности атмосфер, одинакова в азотистом и углеродистом α -железе. Ранее [238] для энтальпии связи атомов азота с дислокациями в α -железе было получено значение $\sim 0,8$ эВ, что согласуется с данными [237], а также с результатами эксперимента в § 4.1 для железа, содержащего углерод и азот.

Кестер и Кампшульте [232] указали также, что в азотистом железе, содержащем выделения нитридов, наблюдается «остаточный» 200° -ный пик при нулевом содержании азота в твердом растворе (см. рис. 44). Это явление детально исследовано Кестером и Хорном [239] и может трактоваться как косвенное доказательство того, что нитридные частицы распадаются при пластической деформации.

В работах Кестера с сотрудниками [230—232] было изучено также влияние старения на изменение 40° - и 200° -ного пиков. 40° -ный пик после нагрева до 100°C уменьшался до нуля, что свидетельствовало об уходе атомов углерода и азота из твердого раствора к дислокациям, и появлялся вновь лишь начиная с 400°C — температуры конденсации дислокационных атмосфер для технически чистого железа (см. § 4.2). Значение Q_{max}^{-1} 200° -ного пика непрерывно уменьшалось при нагреве деформированного на 80 % железа от 100 до 600°C .

Энтальпию исчезновения пика холодной обработки при старении определяли в ряде работ. Кембер, Кифер и Верт [240] получили при изотермическом отжиге образцов сплава Fe — N в интервале 300 — 350°C значение $\sim 2,6$ эВ, что совпадает с энтальпией активации самодиффузии α -железа. Ино и Сугено [234] для образца, содержащего $\sim 1 \text{ ppm}$ (C + N), получили на ранней стадии возврата энтальпию активации, характерную для диффузии углерода и азота, в то время как на поздней стадии энтальпия активации удваивалась. Старение пика холодной обработки в сплаве Ta — O, по данным Шоэка и Мондино [241], характеризовались энтальпией активации $1,2 \pm 0,15$ эВ, близкой к энтальпии активации диффузии кислорода в тантале. Таким образом, данные об энтальпии активации исчезновения 200° -ного пика противоречивы, и механизмом, контролирующим старение пика, может быть как переполнение дислокаций [240], так и рассасывание дислокационных атмосфер [234, 241].

Кембер, Кифер и Верт [240] отметили существенное отличие в развитии пика при старении сплавов железо — азот и железо — углерод. В азотистом железе пик достигал максимума при первом нагреве деформированного образца, и выдержка при старении, а также повышение температуры вылеживания приводили к уменьшению пика. В железе, содержащем углерод, наблюдалось увеличение высоты 200° -ного пика после выдержки при 240°C в течение нескольких часов, т. е. после того, как пик Снука исчезал. Этот эффект, который наблюдал также ранее Ке, означает, что атомы углерода, покинувшие твердый раствор при пластической деформации и последующем старении железа, не сразу попадают на дислокации.

Один из вариантов объяснения различного влияния углерода и азота на эволюцию 200° -ного пика дали Мондино и Зегер [242] на основании данных Веллера и Диля [243]. Авторы [243] исследовали взаи-

действие атомов углерода и азота с моновакансиями в α -железе и показали, что комплексы моновакансия — атом азота $V_{1,\alpha\text{-Fe}} - \text{N}$ диссоциируют при 200 °С, в то время как комплексы $V_{1,\alpha\text{-Fe}} - \text{C}$ стабильны до ~ 250 °С. На основании этого в [242] сделан вывод, что часть атомов углерода, связанная с вакансиями, при первом нагреве деформированного железа не участвует в С — К-релаксации.

Другое объяснение различного поведения пика в сплавах Fe — С и Fe — N дали Руди и Хаггинс [244], наблюдавшие образование зернограницных сегрегаций после деформационного старения углеродистого железа при температурах ниже области существования 200°-ного пика и их растворение в процессе старения при 240 °С, когда, по данным [240], происходило увеличение пика. Зернограницные сегрегации не наблюдались при аналогичных обработках азотистого железа.

Существенной особенностью пика холодной обработки, не подвергавшейся до сих пор детальному анализу, является его уширение по сравнению с одиночным релаксационным процессом. Например, Бун и Верт [245] наблюдали в сплавах Nb — N уширение пика в полтора раза, что соответствует набору времен релаксации. Зегер и др. [246] анализировали уширение С — К-пика в сплаве Nb — О, используя предложенную Новиком и Берри [233, 247] методику логнормального распределения

$$\psi(z) = \beta^{-1} (\pi)^{1/2} \exp[-(z/\beta)^2],$$

где $z = \ln(\tau/\bar{\tau})$; $\bar{\tau}$ — среднее время релаксации, определяемое из анализа. Величина β , характеризующая степень уширения, не зависит от температуры, если уширение вызвано распределением предэкспоненциальных факторов $\psi(L/\bar{L})$, где $\bar{L}$ — среднее расстояние между точками закрепления. Если уширение вызвано распределением энтальпий активации, $\beta \sim T^{-1}$. Анализ показал [246], что распределение времен релаксации связано с распределением $\psi(L/\bar{L})$.

Ино и Сугено [234] обнаружили влияние температуры деформации на высоту пика холодной обработки в α -железе при неизменной плотности дислокаций. Авторы объяснили полученный результат изменением характера распределения дислокаций и, как следствие, влиянием микронапряжений на релаксацию.

Вклад микронапряжений в релаксационный процесс, однако с других позиций, рассматривали также В. И. Саррак и О. С. Суворова [248], исследуя 200°-ный максимум внутреннего трения в отпущенном мартенсите, имеющий, согласно [249, 250], ту же природу, что и С — К-пик. Авторы [248] наблюдали корреляцию в изменении высоты 200°-ного максимума и значений релаксации напряжений при отпуске мартенсита, в то время как корреляция между $Q_{\max}^{-1}$ и средним уровнем микронапряжений, оцениваемым по ширине рентгеновских линий, отсутствовала. Поскольку центрами релаксации являются участки с повышенными внутренними напряжениями, В. И. Саррак и О. С. Суворова объяснили полученный результат влиянием на 200°-ный пик локальных микронапряжений, которые в сумме с приложенными обес-печивают движение дислокаций вместе с атомами примесей.

Влияние степени чистоты железа по примесям замещения на $C - K$ -релаксацию изучали Петарра и Бешерс [251]. В отличие от результатов предыдущих исследований (см., например, [230]) авторы [251] не обнаружили зависимости 200° -ного пика от содержания углерода в твердом растворе. Более того, в образцах, не содержащих примесей внедрения, наблюдался остаточный 200° -ный пик, который при введении углерода уменьшался до некоторого постоянного значения, а при добавке азота увеличивался пропорционально содержанию азота до концентрации насыщения, которая, как и в опытах Кестера и Кампиульте [232], зависела от степени деформации. Остаточный пик наблюдался только в весьма чистом железе, уменьшался при увеличении содержания примесей замещения (переход от железа зонной плавки к выплавленному в вакууме) и исчезал в технически чистом железе. Результаты описанного эксперимента привели Петарру и Бешерса к категоричному выводу о том, что вклад в $C - K$ -релаксацию дает только азот, сохраняющийся в некотором количестве даже после очистки в атмосфере водорода. Углерод же, по мнению авторов [251], подавляет $C - K$ -релаксацию. Петарра и Бешерс обнаружили также трехстадийную зависимость высоты 200° -ного пика от концентрации азота, наблюдая в отличие от данных на рис. 44 увеличение пика при большом содержании примесей. Этот эффект авторы объяснили выделением при азотировании нитридных частиц, повышающих плотность дислокаций в деформированных образцах.

Приведенный обзор экспериментальных данных позволяет выделить следующие основные особенности $C - K$ -пика.

1. Для существования пика необходимо наличие дислокаций и примесных атомов внедрения. Наличие небольшого остаточного пика в чистом железе, обнаруженного Петаррой и Бешерсом, не вносит принципиальных изменений в этот вывод, поскольку примененная ими методика отжига в водороде, приводя к исчезновению пика Спюка, сохраняет, однако, в материале углерод и азот на уровне $8-10 ppm$ [252].

2. Атомы углерода и азота по-разному влияют на формирование пика.

3. Высота пика зависит от температуры деформирования.

4. Энтальпия активации пика значительно превышает энтальпию активации диффузии примесей внедрения.

5. Пик уширен по сравнению с теоретической кривой одного релаксационного процесса.

Модель, удовлетворительно описывающая $C - K$ -релаксацию, должна объяснить перечисленные выше особенности $C - K$ -пика.

4.3.2. Модель релаксации Спюка—Кестера

Для объяснения механизма 200° -ного пика предложено множество моделей.

Одна из первых гипотез принадлежит Ке [229], который предположил, что причина релаксации состоит в диффузии примесей внедрения в особого рода напряженных областях, образуемых пластической деформацией. В дискуссии к статье Ке сообщается, что в исследованиях

Дийкстры существование пика связывалось с диффузией примесных атомов, которые оторвались от дислокаций и должны продиффундировать на несколько межатомных расстояний, прежде чем снова будут захвачены ими. Кестер с сотрудниками [230—232], исходя из пропорциональности 40° - и 200° -ного пиков, а также из того факта, что в их исследованиях высота полностью сформированного 200° -ного пика была меньше или равна высоте 40° -ного пика по деформации, заключили, что источником релаксации является индуцированная напряжением диффузия атомов внедрения в дислокационных атмосферах, аналогичная атомным скачкам, вызывающим релаксацию Снука. Был сделан также вывод, что только атомы у ядра дислокации дают вклад в релаксационный процесс.

Ван Бюрен [254] подверг критике описанные выше теории на том основании, что диффузия усиливается в поле напряжений дислокации. В связи с этим энтальпия релаксации должна быть меньше энтальпии активации диффузии углерода и азота в α -железе, в то время как энтальпия активации 200° -ного пика превышает ее в 1,5—2 раза.

Ван Бюрен предположил, что релаксационный процесс может быть вызван движением комплексов вакансия — примесь.

Высокая энтальпия активации С — К-релаксации и совпадение в первом приближении ее значения со значением энтальпии активации диффузии углерода и азота в аустените послужили основой оригинальной модели Оказаки [255], в которой постулируется образование областей γ -фазы при пластической деформации, и диффузия атомов внедрения в этих областях рассматривается как источник рассеяния энергии.

Ряд моделей основан на предположениях о формировании кластеров из внедренных атомов или выделений на дислокациях.

В сплавах Nb — N Бун и Верт [245] наблюдали соотношение 40° - и 200° -ного пиков, отличающееся от данных Кестера и др. [230]. Уменьшение пика Снука соответствовало десятикратному увеличению С — К-пика. Это позволило авторам [245] сделать вывод, что каждый атом азота намного эффективнее рассеивает энергию в областях решетки, ответственных за 200° -ный пик, чем в твердом растворе, и таким образом источником релаксации не могут быть простые перескоки атомов внедрения в атмосфере Снука. Аналогичный результат ($\Delta_{S-K} \simeq 8\Delta_S$) был получен позже Сугено и др. в сплаве Fe — N [255]. Бун и Верт объяснили С — К-релаксацию переориентацией в окрестности дислокаций тетрагональных осей упорядоченных кластеров мощностью в несколько десятков межузельных атомов (~ 50 , согласно обработке экспериментальных данных [245]).

Модель Буна и Верта предсказывает существование ориентационной зависимости 200° -ного пика, аналогичной ориентационной зависимости пика Снука, что, однако, не наблюдалось в эксперименте на монокристаллах деформированного α -железа [234]. Зависимость высоты пика холодной обработки от содержания примесей также неудовлетворительно описывается моделью Буна и Верта. Согласно [245], величина релаксации при переориентации кластеров, содержащих n атомов, $\Delta_n = n^{0.6}\Delta_1$, где Δ_1 — релаксация при перескоках одиноч-

ного атома (пик Снука). Как показали Ино и Сугено [234], отношение высот 200° - и 40° -ного пиков возрастает с уменьшением содержания примесей, что в рамках модели Буна и Верта соответствует нереальному эффекту увеличения размеров кластеров при низких концентрациях примеси.

Мура и др. [256] анализировали процесс выделения карбидных частиц на дислокациях, учитывая энергию образования частицы, поверхностную энергию и энергию связи между атомом в карбиде и дислокацией. Из полученной авторами зависимости изменения свободной энергии от радиуса частиц следовало, что выделения становятся нестабильными и вновь растворяются при движении дислокаций. Релаксация, таким образом, связывалась с контролируемым осциллирующей дислокацией процессом роста и растворения частиц, т. е. по сути с изменением ее формы.

Другую модификацию модели выделений на дислокациях предложили С. А. Головин и И. В. Тихонова [257, 258], которые рассеяние энергии при температурах 200° -ного пика объяснили колебаниями достаточно свободных дислокационных сегментов с закрепляющими их метастабильными образованиями. Согласно [257], 200° -ный пик в сплаве Fe — C при постоянной степени деформации исчезает, когда повышается температура предварительной закалки, что противоречит данным Кестера и др. [230, 232].

Вопрос о существовании выделений на дислокациях в α -железе не решен однозначно. Различие деформационного и закалочного старения заключается в более позднем формировании частиц второй фазы при нагреве деформированного железа [259]. Лесли, Финнер и Сен [260] отмечают наличие пластинчатых выделений шириной пять — семь элементарных ячеек после выдержки в течение нескольких минут при 260°C , указывая при этом, что первые видимые образования наблюдаются, когда процесс выделения на 70 % завершился, и, следовательно, при температуре 200° -ного пика наличие выделений можно предполагать. Однако Лесли и Ке [261] не наблюдали выделений на дислокациях при старении холоднодеформированных сплавов Fe — C и Fe — N при 200°C , когда имеет место максимум деформационного упрочнения, и пришли к выводу, что дислокации в процессе деформационного старения при данной температуре блокируются только атмосферами или кластерами межузельных примесных атомов.

Руди и Хаггинс [244] применили для решения вопроса о выделениях на дислокациях предложенную Ван Торном и Томасом [262] методику выведения изображения из контраста с целью избежать маскирующего влияния дислокаций на тонкие выделения. Результаты наблюдений свидетельствовали об отсутствии сегрегаций на дислокациях при температурах 200° -ного пика и выше и в азотистом, и в углеродистом железе. По той же методике авторы наблюдали зернограницные сегрегации из атомов углерода после деформационного старения при 100°C .

Анализ работ [244, 261, 262] приводит к выводу, что наличие каких-либо особенностей контраста на дислокациях не может служить неопровержимым свидетельством существования сегрегаций или вы-

делений. Экспериментальные данные о предотвращающем действии пластической деформации на выделение низкотемпературных карбидных и нитридных фаз при отпуске мартенсита [263, 264] подтверждают более высокую энтальпию связи атомов углерода и азота с дислокациями по сравнению с теплотой растворения выделений. Эти результаты дают основание полагать, что при температурах ниже T_K углерод и азот существуют на дислокациях в α -железе в виде атмосфер, а не выделений.

Наибольший успех в объяснении С — К-релаксации сопутствовал модели Шоека [253], который впервые рассмотрел в качестве источника релаксации движение дислокаций, заторможенное атмосферами атомов внедрения, и получил выражение для времени релаксации

$$\tau_{S-K} = \alpha \frac{k_B T}{G b^3} \frac{c_d l_0^2}{D'}, \quad (4.3.1)$$

где k_B — постоянная Больцмана; G — модуль сдвига; b — вектор Бюргерса; l_0 — длина дислокации между точками закрепления (пересечения дислокаций, выделения); c_d — плотность дислокационных атмосфер; T — абсолютная температура; D' — коэффициент диффузии примесных атомов в атмосфере; α — численный параметр, по порядку величины равный единице.

Релаксация в модели Шоека описывается выражением

$$\Delta_{S-K} = \gamma \lambda l_0^2, \quad (4.3.2)$$

где λ — плотность дислокаций, участвующих в релаксационном процессе; γ — коэффициент, учитывающий геометрию точек закрепления, по порядку величины равный $10^{-1} \div 10^{-2}$.

Теория Шоека качественно объясняла большую высоту С — К-пика по сравнению с пиком Снука и согласовывалась с экспериментальными данными о влиянии плотности дислокаций на температуру пика (например, [230, 232, 234, 240]). Однако исчерпывающее объяснение существующего экспериментального материала в модели Шоека получено не было. Отметим прежде всего, что формула (4.3.2) не содержит c_d , что противоречит наблюдаемой зависимости релаксации от концентрации примесей. Выход из противоречия Шоек [265] видит в том, что только дислокации, закрепленные атомами примесей, участвуют в релаксационном процессе, вследствие чего с ростом c_d увеличивается λ . Неубедительность этого аргумента очевидна, поскольку при статистически равномерном распределении атомов примеси до деформационного старения все дислокации при температуре пика будут закреплены примесями, и с повышением концентрации твердого раствора должна возрастать лишь c_d , а не λ .

Другим вопросом, требующим обоснования в модели Шоека, является высокая энтальпия активации С — К-пика. Шоек и Мондино [241] предложили следующую детализацию модели (рис. 45). Междоузлия, располагающиеся по трем кубическим осям у ядра краевой дислокации в ОЦК решетке, неэквивалентны для размещения примесного атома и характеризуются различной энергией взаимодействия

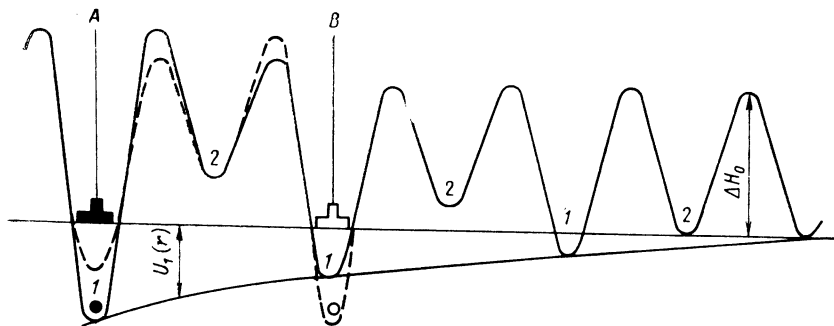


Рис. 45. Энергетический барьер для межузельного атома в положении 1, перемещающегося вместе с дислокацией из А и В [241].

атомов внедрения с дислокацией. Если дислокация, блокированная атомами внедрения, движется из позиции А в позицию В, межузельный атом, следуя за ней, должен проследовать через неблагоприятную позицию 2 с изменением направления тетрагональности и, таким образом, преодолеть энергетический барьер, равный сумме энтальпии активации диффузии примеси ΔH_0 и энтальпии связи примесного атома с дислокацией $U_1(r)$. В α -железе энтальпия активации 200°-ного пика $H_{S-K} = d \ln (\tau_{S-K}/T)/d (1/k_B T)$, равная 1,5—1,6 эВ, превышает энтальпию активации диффузии углерода ($\sim 0,89$ эВ) и азота ($\sim 0,82$ эВ) на величину, примерно равную энтальпии связи примесей внедрения с дислокациями. Аналогичные данные получены для других переходных металлов. Из модели Шоека и Мондино, как и из исследований Кестера, следует вывод, что лишь примесные атомы у ядра дислокаций с $r = b$ дают вклад в С — К-релаксацию.

Эйнштейновский дрейф точечных дефектов у колеблющейся дислокации до Шоека рассматривал Кесслер [266] в применении к анализу внутреннего трения в германии, вызванного взаимодействием дислокаций с разбавленными атмосферами вакансий. Аналогичное по форме дифференциальное уравнение получил Хасигути [267], однако в его модели атмосферы разбавлены и отрываются от дислокаций, в то время как в модели Шоека атмосферы конденсированы и примесные атомы диффундируют вместе с дислокациями.

Модель Шоека критиковали Ино и Сугено [234], изучившие влияние температуры деформации на высоту 200°-ного пика. В своем исследовании они основывались на обсуждавшихся выше данных Ке [236], показавшего, что снижение температуры деформации α -железа от $+250$ до -70 °С не изменяет плотности дислокаций, но меняет характер их распределения от ячеистой структуры к равномерному распределению, т. е. увеличивает среднюю длину дислокационных сегментов (см. формулы (4.3.1) и (4.3.2)). В соответствии с моделью Шоека нужно ожидать увеличения релаксации (высоты пика) с понижением температуры деформации. Однако результат эксперимента в [234] оказался противоположным. Ино и Сугено усовершенствовали модель Шоека, учтя напряжения, возникающие из-за взаимодействия дислокаций и взаимодействия соседних примесных атомов в атмосферах.

Обсуждая результаты эксперимента, авторы [234] игнорировали тот факт, что с понижением температуры деформации изменялся не только характер распределения дислокаций, но и их природа, а именно, увеличивалась доля винтовых компонент. Тип дислокаций, участвующих в С — К-релаксации, не конкретизировался также в теории Шоека и других рассмотренных выше моделях. Первую попытку в этом направлении сделал Зегер [268].

Зегер считает неудовлетворительным данное Шоеком и Мондино [241] объяснение высокой энергии активации 200°-ного пика на том основании, что в случае винтовых дислокаций $a_0 \langle 111 \rangle / 2$, ответственных, по мнению Зегера, за С — К-релаксацию, поле напряжений дислокации имеет тригональную симметрию, и различные направления $\langle 100 \rangle$ энергетически эквивалентны.

Наиболее серьезное экспериментальное доказательство неадекватности теории Шоека Зегер видит в обнаружении пика Снука — Кестера для водорода в α -железе (например, [269, 270]) и других переходных металлах группы V. Водород в α -железе не вызывает релаксации Снука [271], в связи с чем, по мнению Зегера, теория Шоека неприменима для описания указанных выше экспериментальных данных.

Предлагаемый Зегером механизм пика холодной обработки состоит в образовании пар перегибов на винтовых дислокациях и диффузии примесных атомов как отклике на перемещение дислокаций. Аналогичный механизм предложил Хирт [272] для водорода в α -железе. Возможная роль парных перегибов в С — К-релаксации обсуждалась в дискуссии на страницах журнала «Скрипта металлуржика» [273, 274], а также в [275].

Модель Зегера содержит следующие утверждения, подвергаемые экспериментальной проверке.

1. Вклад в С — К-релаксацию дают только винтовые дислокации с вектором Бюргерса $a_0 \langle 111 \rangle / 2$.

2. Значения релаксации одинаковы для С — К-релаксации и γ -релаксации (образование двойных перегибов в чистом металле), поскольку обе они определяются только характером возникшей при деформации дислокационной структуры.

3. Энтальпия активации С — К-релаксации $H_{S-K} = 2H_k + H_{m'}$, где H_k — энтальпия активации образования изолированного перегиба; $H_{m'}$ — энтальпия активации миграции примесного атома в поле напряжений дислокации.

4. Разность $H_{S-K} - H_{m'}$ не зависит от сорта примесных атомов и для данного металла постоянна.

Существующий экспериментальный материал позволяет дать достаточно полный анализ применимости модели Зегера.

1. Понижение температуры деформации металлов с ОЦК решеткой увеличивает долю винтовых дислокаций $a_0 \langle 111 \rangle / 2$, поскольку подвижность последних при низких температурах (ниже комнатной для α -железа) существенно ниже по сравнению с краевыми. Таким образом, в соответствии с предсказанием теории Зегера следует ожидать увеличения С — К-релаксации при снижении температуры

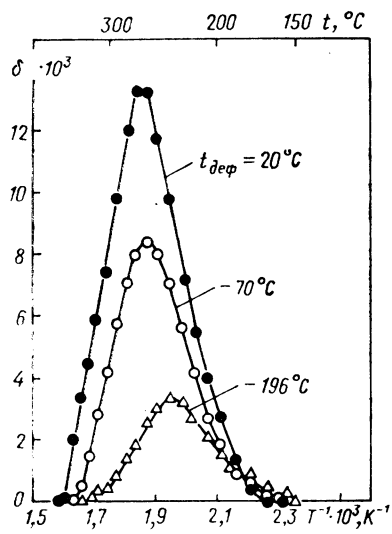


Рис. 46. С — К-пики, отделенные от фона, для образцов Fe + 120 ат. ppm N. Деформация 5 % растяжением при различной температуре.

свидетельствуют, что увеличение доли винтовых компонент дислокаций приводит к уменьшению С — К-релаксации.

2. В работах [230, 232, 234] убедительно показано, что высота С — К-пика, а также его интегральная интенсивность увеличиваются с повышением содержания атомов внедрения в твердом растворе. Таким образом, модель Зегера не может объяснить экспериментально установленную зависимость релаксации от содержания примесей на дислокациях.

Несоответствие результатов эксперимента данному положению модели Зегера эффектно отметил Шоек [265], ссылаясь на работу Такиты и Сакамото [269], изучивших внутреннее трение в наводороженном α -железе. Эксперименты с водородом удобны для проверки зависимости Δ_{S-K} от c_d , поскольку насыщение водородом и дегазация могут быть произведены после пластической деформации, следовательно, собственно дислокационная и дислокационно-примесная релаксации могут быть изучены при одной и той же дислокационной структуре.

В экспериментах Такиты и Сакамото [269] насыщение α -железа водородом подавляет α -пик при 50 К (подробнее о замене γ -релаксации α -релаксацией в модели Зегера для Н в α -Fe см. ниже) и индуцирует С — К-пик при 250 К. Однако С — К-релаксация многократно превышает α -релаксацию, что, как и в случае С и N в α -железе, противоречит модели Зегера.

3. Поскольку значения энтальпии образования двойных перегибов и энтальпии связи дислокаций с атомами внедрения близки для металлов, в которых наблюдается С — К-пик, то энтальпии активации С — К-релаксации, предсказываемые теорией Шоека ($H_{S-K} =$

деформации. Экспериментальные данные [234, 276] свидетельствуют о противоположном влиянии низкотемпературной деформации α -железа, с той, однако, оговоркой, что в данных работах изменялся также характер распределения дислокаций.

Влияние температуры деформации на С — К-пик в α -железе и ниобии показано на рис. 46, 47 [277]. Деформирование растяжением осуществляли с помощью специального устройства непосредственно в крутильном маятнике, чтобы избежать дополнительной неконтролируемой деформации при установке образца. Деформация составляла 5 %, что в соответствии с [236] недостаточно для появления каких-либо признаков ячеистой структуры при комнатной температуре. Температуру деформации варьировали в интервале 20 ÷ — 196 °С. Результаты эксперимента (см. рис. 46, 47) свиде-

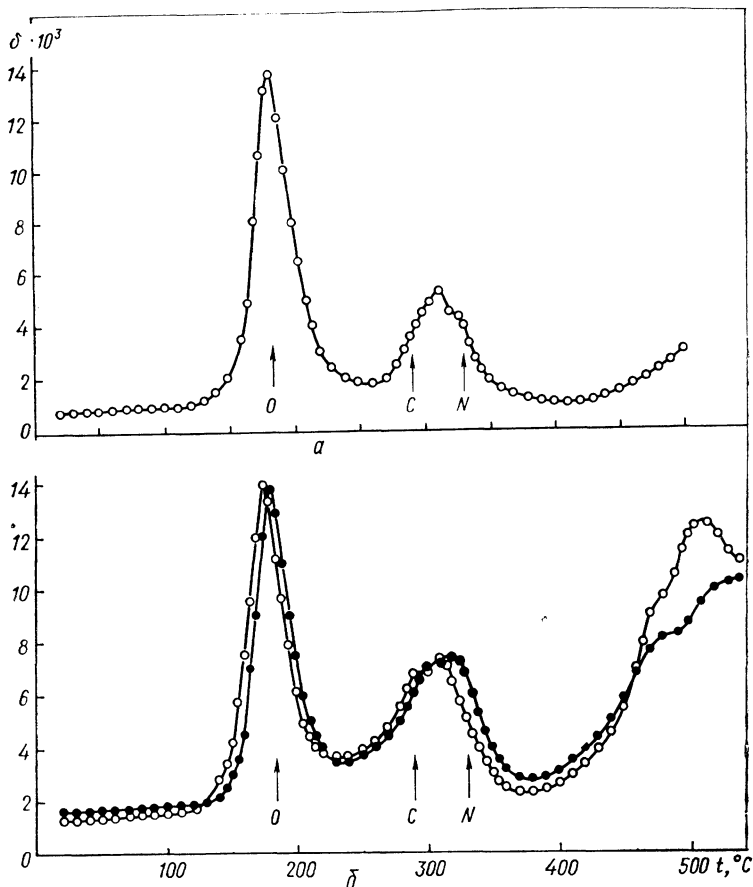


Рис. 47. Температурная зависимость внутреннего трения Nb содержащего (мас. %) 0,02 С, 0,010, 0,005 N, после отжига при 900°C (а) и деформации растяжением на 5 % (б) при $+20^\circ\text{C}$ (○) и -130°C (●).

Частота 2,4 Гц. В температурном интервале С — К-релаксации (450°C для О и 500°C для N в Nb) логарифмический декремент уменьшается с понижением температуры деформации

$= H_m + H_b$) и теорией Зегера ($H_{S-K} = H_m + 2H_k$), совпадают и достаточно хорошо удовлетворяют экспериментальным данным. Включение составляет водород в α -железе, привлекавший Зегером как аргумент против теории Шоека. Энтальпия активации С — К-релаксации для водорода в α -железе (0,21 эВ [269]) оказывается намного меньше энтальпии активации γ -релаксации (0,8 эВ). Это означает, что если и существует собственно дислокационный механизм, дающий вклад в С — К-релаксацию, он должен иметь весьма малую энтальпию активации и γ -релаксация не может рассматриваться в этой связи. Зегер предлагает для С — К-пика, обусловленного водородом в α -железе, механизм, связанный с образованием двойных перегибов на

71°-ных дислокациях (α -пик), допуская, таким образом, различную природу релаксации Снука — Кестера для разных сортов примесных атомов, что противоречит предсказанию 4. Однако и в этом случае сумма энтальпии активации образования пар перегибов на 71°-ных дислокациях ($\sim 0,05$ эВ [269, 278]) и энтальпии активации диффузии атомов водорода в α -железе ($\sim 0,04$ эВ [279]) намного меньше энтальпии активации С — К-релаксации.

Таким образом, сравнение с экспериментом не подтверждает предложенного Зегером объяснения С — К-релаксации. Анализ существующих моделей релаксации и экспериментальных данных приводит к выводу о неудовлетворительном состоянии теории С — К-релаксации. Критическим моментом в оценке теории, по нашему мнению, являются данные о связи релаксации с характером дислокационной структуры. Уменьшение ΔS_{S-K} с понижением температуры деформации определенно свидетельствует о том, что винтовые дислокации не могут быть ответственными за С — К-релаксацию, по меньшей мере таким образом, как это изложено в модели Зегера. Наиболее очевидным изменением, которое вносит понижение температуры деформации в дислокационную структуру, является уменьшение плотности геометрических перегибов на дислокациях. Следовательно, удовлетворяющая экспериментальным данным модель может, по-видимому, основываться на взаимодействии дислокационных перегибов с примесями. Такое предположение является тем более обоснованным, что в обычных условиях проявления С — К-релаксации, когда дислокационная структура представляет собой хаотическое распределение дислокаций произвольной ориентации, миграция предшествующих перегибов должна иметь место раньше, чем начнется образование парных перегибов. В связи с незначительной энтальпией активации движения перегибов по вторичному рельефу Пайерлса ($\sim 0,05$ эВ) такая модель должна обосновать вклад энтальпии связи примесей внедрения с дислокациями в энтальпию С — К-релаксации, чтобы объяснить высокие значения H_{S-K} . Ниже рассмотрена теория С — К-релаксации, учитывающая взаимодействие примесных атомов, захваченных в ядре дислокаций, с геометрическими перегибами на дислокационном сегменте (ДС), и проведено сравнение с экспериментальными результатами.

Основные уравнения. Примесные атомы занимают в ядре дислокации определенные позиции, замещение которых соответствует минимуму полной упругой энергии системы. В таких позициях, как и в позициях внедрения в матрице, примесные атомы создают дальнотягущие поля упругих напряжений, посредством которых взаимодействуют с захватившим их ДС.

Захваченный дислокацией примесный атом остается подвижным, либо совершая термоактивированные перескоки между позициями в ядре, либо перескакивая в ближайшие позиции в матрице (термоактивированный отрыв). Первый процесс более вероятен, поскольку активационные барьеры между позициями в ядре дислокации, по-видимому, ненамного отличаются от таковых в случае объемной диффузии, в то время как энтальпия активации отрыва примерно равна сумме энтальпии активации объемной диффузии и связи примесного атома с

дислокацией. Следовательно, захваченные примесные атомы совершают случайные блуждания главным образом вдоль дислокационных ядер (трубочная диффузия; рис. 48).

Не воздействуя непосредственно на примесные атомы, однородное поле внешних напряжений изменяет конфигурацию ДС. Сопутствующие этому процессу нестационарные и неоднородные напряжения вызывают диффузионное перераспределение примесных атомов вдоль сегмента. Из-за конечной подвижности примесных атомов их мгновенное распределение вдоль ДС является неравновесным, вследствие чего со стороны примесных атомов возникают упругие силы, препятствующие смещению ДС. Эти силы наряду с дальнедействующими упругими силами между различными отрезками ДС формируют его мгновенную конфигурацию. Поскольку мгновенное распределение примесных атомов вследствие запаздывания определяется предшествующей конфигурацией сегмента, то от нее также зависит конфигурация ДС в текущий момент времени. Такого рода нелокальное поведение обуславливает запаздывание фазы неупругой деформации относительно фазы поля внешних напряжений, и С — К-пик предполагается идентичным пику на температурной зависимости указанного фазового сдвига.

Макроскопически наблюдаемая неупругая деформация, сопровождающая изменение конфигурации ДС во внешнем поле напряжений, согласно [233], равна $Mb\delta S$, где M — число ДС в единице объема; δS — площадь, «заметаемая» ДС в плоскости его скольжения. В металлах с ОЦК решеткой конфигурация ДС изменяется путем смещения имеющихся на сегменте перегибов в направлении долины рельефа Пайерлса [280]. В соответствии с анализом влияния температуры деформации на СК-релаксацию, проведенным выше, будем считать, что основной вклад в дислокационную неупругость дают ДС, средняя ориентация которых отклоняется от плотноупакованных направлений в кристалле, так что макроскопическая неупругая деформация будет

$$\varepsilon = \frac{ab\lambda}{l_c} \sum_{i=1}^N \xi_i, \quad (4.3.3)$$

где внешнее поле напряжений предполагается однородным на масштабе сегмента, $\delta S = a \sum_{i=1}^N \xi_i$; суммирование производится по всем N

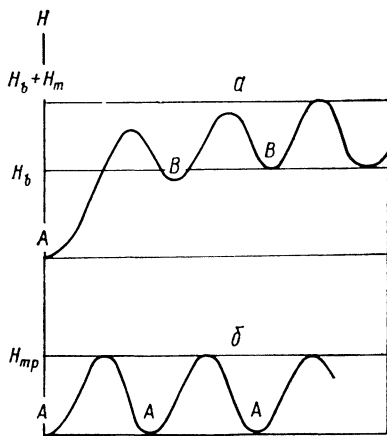


Рис. 48. Кривая для потенциала примесного атома на ядре дислокации:

a — в некотором направлении в плоскости, перпендикулярной дислокационной линии; b — вдоль дислокационной линии. Минимум A соответствует межузельной позиции в ядре дислокации, B — ближайшему междоузлию в решетке кристалла

геометрическим перегибам, принадлежащим ДС, а $\lambda/l_0 = M$. Следовательно, согласно (4.3.3), неупругая деформация однозначно определяется смещениями геометрических перегибов ξ_i .

Геометрические перегибы на ДС упруго взаимодействуют, причем это взаимодействие является дальнедействующим. Так, потенциальная энергия взаимодействия двух перегибов на винтовой дислокации [281]

$$V(x) = \frac{1}{2\pi} \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{Gb^2a^2}{x} \quad (4.3.4)$$

Здесь ν — коэффициент Пуассона; x — расстояние между геометрическими перегибами. Как показано в работе [280], энтропийный вклад в свободную энергию геометрического перегиба пренебрежимо мал, если угол ДС с плотноупакованным направлением Θ удовлетворяет условию

$$\sin \Theta \gg \frac{20\pi k_B T}{Cb^2a \ln N} \frac{1-\nu}{1+\nu} \quad (4.3.5)$$

Для углов, удовлетворяющих этому условию, перегибы на ДС распределяются эквидистантно, и в поле внешних напряжений их смещения ξ_i ограничиваются упругими силами взаимодействия (4.3.4). Таким образом, система геометрических перегибов на ДС аналогична одномерной цепочке частиц с дальнедействующими упругими силами.

Примесные атомы, захваченные ДС, взаимодействуют с перегибами [282, 283]. Согласно [282], если примесный атом, захваченный в ядро дислокации, рассматривать как изотропный центр дилатации с параметром размерного несоответствия Ω_c , то энергия его упругого взаимодействия с перегибом будет

$$\Phi(x) = -\frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} Gba^2\Omega_c \frac{r_0^3}{x_0^3 + |x|^3}, \quad (4.3.6)$$

где r_0 — радиус атома растворителя; $x_0 = a(V\sqrt{1 + \sin^2 \alpha}/8 \sin \alpha)^{1/3}$ — нижний предел обрезания потенциала Φ , так что $\Phi(0)$ — энергия связи примесного атома, захваченного ДС, с перегибом; α — угол, который перегиб образует с плотноупакованным направлением.

Под воздействием силы $ab\tau(t)$, действующей на перегиб в его плоскости скольжения в поле внешних напряжений $\sigma(t)$, перегиб смещается, испытывая при этом упругие силы со стороны других перегибов на ДС и со стороны распределения примесных атомов. Таким образом, уравнения движения перегибов можно записать в виде

$$\sum_{i \neq j}^N V_{ij} \xi_j + f_i^{(u)} = ab\sigma(t). \quad (4.3.7)$$

Здесь $V_{ij} = \frac{1}{2} [\partial^2 V(x_i - x_j) / \partial x_i \partial x_j]_{\xi_i = \xi_j = 0}$ — матрица силовых постоян-

ных линейной цепочки перегибов; $f_i^{(u)}$ — упругая сила, действующая на перегиб со стороны примесных атомов, распределенных вдоль ДС. В уравнении (4.3.7) опущены силы инерции, испытываемые перегибом из-за его конечной массы, и силы решеточного трения. Первые суще-

ственны лишь в области мегагерцевых частот внешних напряжений, где наблюдается дислокационный резонанс. Вторые несут существенны при низких частотах изменения $\sigma(t)$ и температурах выше 100 К по сравнению с силами упругого взаимодействия из-за высокой подвижности перегибов, в чем нетрудно убедиться непосредственно. Если предполагать, что распределение примесных атомов вдоль дислокации может изменяться вследствие трубочной диффузии, то в общем случае силу $f_i^{(i)}$ можно представить в виде

$$f_i^{(i)} = \frac{\partial}{\partial x_i} \int_0^x dx c_d(x, t) \Phi(x - x_i), \quad (4.3.8)$$

где $c_d(x, t)$ — линейная концентрация примесных атомов на ДС, эволюцию которой будем описывать уравнением Смолуховского [284]

$$\frac{\partial}{\partial t} c_d(x, t) - D_p \frac{\partial^2}{\partial x^2} c_d(x, t) = \zeta_p \frac{\partial}{\partial x} c_d(x, t) \frac{\partial}{\partial x} \Phi(x, t); \quad (4.3.9)$$

D_p и $\zeta = D_p/k_B T$ — соответственно коэффициент трубочной диффузии и трубочная подвижность. Правая часть (4.3.9) описывает дивергенцию потока примесных атомов, возникающего в нестационарном упругом поле перегибов $\Phi(x, t) = \sum_{i=1}^N \Phi(x - x_i(t))$ при их смещении.

Даже при малых средних концентрациях примесных атомов в кристалле примесные дислокационные атмосферы могут быть насыщены. Поэтому вероятность диффузионного скачка между позициями внедрения в дислокационном ядре должна быть пропорциональна вероятности того, что соседняя позиция свободна, поскольку одновременное замещение одной позиции двумя примесными атомами энергетически невыгодно. Если предполагать, что заполнение соседних позиций статистически независимо, то коэффициент трубочной диффузии D_p , как и коэффициент объемной диффузии в концентрированных сплавах внедрения [285], имеет вид

$$D_p = D'_p (1 - c_d), \quad (4.3.10)$$

где c_d — атомная концентрация примесных атомов на ядре дислокации; $1 - c_d$ — соответствующая концентрация вакантных мест; $D'_p = \nu a^2 \exp(-H_{mp}/k_B T)$ — коэффициент трубочной диффузии в пределе исчезающе малой c_d ; H_{mp} — соответствующая энтальпия активации, примерно равная H_m ; ν — частота порядка дебаевской; a — расстояние между позициями внедрения в дислокационном ядре.

Совместное решение уравнений (4.3.7) и (4.3.9) полностью определяет смещения перегибов и величину неупругой деформации (4.3.3).

Силы упругого взаимодействия перегибов с подвижными примесными атомами на ДС. В области амплитуднозависимой релаксации неупругая деформация (4.3.3), а следовательно, ξ_i пропорциональны $\sigma(t)$. В этом случае сила (4.3.8), линеаризованная по смещениям

перегибов, имеет вид

$$f_i^{(i)} = -\xi_i \int_0^{l_0} dx c_d(x) \frac{\partial}{\partial x_i} \Phi(x - x_i)|_{\xi_i=0} - \\ - \int_0^{l_0} dx \delta c_d(x, t) \frac{\partial}{\partial x_i} \Phi(x - x_i)|_{\xi_i=0}, \quad (4.3.11)$$

где $c_d(x)$ — распределение примесных атомов вдоль ДС, равновесное при $\sigma = 0$; $\delta c_d(x, t)$ — линейное по смещению перегибов (по $\sigma(t)$) возмущение плотности примесных атомов, удовлетворяющее линейному уравнению (4.3.9):

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta c_d(x, t) - D_p \frac{\partial^2}{\partial x^2} \delta c_d(x, t) - \zeta_p \frac{\partial}{\partial x} \delta c_d(x, t) \frac{\partial}{\partial x} \Phi_0(x) = \\ = \zeta_p \frac{\partial}{\partial x} c_d(x) \frac{\partial}{\partial x} \sum_{i=1}^N \xi_i(t) \frac{\partial}{\partial x_i} \Phi(x - x_i)|_{\xi_i=0}, \quad (4.3.12)$$

где $\Phi_0(x) = \sum_{i=1}^N \Phi(x - x_i)|_{\xi_i=0}$; $c_d(x) = c_{d_0} \exp[-\Phi_0(x)/k_B T]$; c_{d_0} — линейная концентрация атомов примеси на дислокации без перегибов. Уравнение (4.3.12) можно существенно упростить, предполагая, что за характерные времена t_1 (период изменения $\sigma(t)$) среднеквадратичное смещение $\sqrt{D_p t_1}$ примесного атома в процессе случайных блужданий вдоль ДС превышает расстояние l между перегибами, равное периоду осцилляций потенциала $\Phi_0(x)$. Эволюция возмущения $\delta c_d(x, t)$ в этом случае будет описываться уравнением

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta c_d(x, t) - D_p^* \frac{\partial^2}{\partial x^2} \delta c_d(x, t) = \\ = \zeta_p^* \bar{c}_d \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sum_{i=1}^N \xi_i(t) \frac{\partial}{\partial x_i} \Phi(x - x_i)|_{\xi_i=0}. \quad (4.3.13)$$

Здесь $\bar{c}_d = l_0^{-1} \int_0^{l_0} dx c_d(x)$; $\zeta_p^* = D_p^*/k_B T$ — эффективная подвижность примесных атомов; D_p^* — эффективный коэффициент трубочной диффузии, учитывающий вероятность преодоления дополнительных потенциальных барьеров, создаваемых перегибами. Фактически (4.3.13) представляет собой длинноволновой предел уравнения (4.3.12).

Граничные условия для (4.3.13) следовало бы выбирать так, чтобы сумма потоков частиц в узле дислокационной сетки, образуемой сегментами, была равна нулю. В противном случае, т. е. в режиме установившихся колебаний ДС, $\bar{c}_d$ на ДС уменьшалась бы со временем. Учитывая, что ДС распределены по длинам l и ориентациям (углы Θ), использовать такие граничные условия невозможно. Будем пренебрегать диффузионным перераспределением примесных атомов между раз-

личными ДС, т. е. полагать

$$\frac{\partial}{\partial x} \delta c_d(x, t)|_{x=0} = \frac{\partial}{\partial x} \delta c_d(x, t)|_{x=l} = 0. \quad (4.3.14)$$

Следует отметить, что приближенные условия (4.3.14) должны обеспечивать возмущения $\delta c_d(x, t)$, примерно равные тем, какие возникали бы с учетом точных граничных условий, поскольку существенные отклонения имели бы место только на расстояниях $\sim \sqrt{D_p t_1}$ от концов ДС.

В представлении Фурье по времени неоднородное решение уравнения (4.3.13), удовлетворяющее условиям (4.3.14) и условию сохранения полного числа примесных атомов на ДС, как известно [286], имеет вид

$$\begin{aligned} \delta c_d(x, \omega) = & \zeta_p^* \bar{c}_d \sum_{i,m} \int_0^{l_0} dx' \frac{\xi_i(\omega)}{i\omega - \lambda_m} \times \\ & \times \frac{\partial^2}{\partial x'^2} \frac{\partial}{\partial x_i} \Phi(x' - x_i)|_{\xi_i=0} U_m^*(x') U_m(x). \end{aligned} \quad (4.3.15)$$

Здесь $U_m(x) = (2/l_0)^{1/2} \cos(\pi m x / l_0)$ — собственные функции; $\lambda_m = -\frac{\pi^2 m^2 D_p^*}{l_0^2}$ — собственные значения соответствующей краевой задачи.

Таким образом, временные фурье-компоненты силы (4.3.11) будут

$$f_i^{(d)}(\omega) = -K \xi_i(\omega) - \zeta_p^* \bar{c}_d \sum_{i=1}^N \sum_m \frac{I_{mi} \xi_j(\omega)}{i\omega - \lambda_m}, \quad (4.3.16)$$

где $I_{mi} = \int_0^{l_0} dx \int_0^{l_0} dx' U_m^*(x') U_m(x) \frac{\partial^2}{\partial x'^2} \frac{\partial}{\partial x_j} \Phi(x' - x_j)|_{\xi_i=0} \frac{\partial}{\partial x_i} \times$
 $\times \Phi(x - x_i)|_{\xi_i=0}$; $K = \int_0^{l_0} dx c_d(x) \partial^2 \Phi(x - x_i) / \partial x_i^2 |_{\xi_i=0}$. Силами $K \xi_i$,

однако, будем пренебрегать на том основании, что распределение примеси в окрестности движущегося перегиба мало отличается от равновесного. Действительно, на масштабах $\sim l$ равновесное распределение примесных атомов устанавливается за времена, существенно меньшие характерных времен t_1 , поскольку, как отмечалось выше, $\sqrt{D_p t_1} > l$.

Особый интерес в выражении (4.3.16) представляет второй член: благодаря полюсам $i\lambda_m$ на мнимой оси в верхней полуплоскости комплексной плоскости ω возникает фазовое запаздывание, о котором речь шла выше.

Поле смещений перегибов и внутреннее трение С — К-релаксация. Система уравнений (4.3.7) с учетом (4.3.16) в фурье-представлении по времени принимает вид

$$\sum_{j=1}^N \left\{ V_{ij} - \zeta_p^* \bar{c}_d \sum_m \frac{I_{ijm}}{i\omega - \lambda_m} \right\} \xi_j(\omega) = ab\sigma(\omega). \quad (4.3.17)$$

Для удобства дальнейшего анализа перейдем к континуальному пределу (невозмущенное распределение перегибов вдоль ДС характеризуется плотностью n) для распределения перегибов. В этом пределе вместо (4.3.17) будем иметь интегральное уравнение для временных фурье-компонент поля смещений перегибов $\xi(x, \omega)$:

$$n \int_0^{l_0} dx' \left\{ V(x - x') - \xi_p^* \bar{c}_d \sum_m \frac{I_m(x, x')}{i\omega - \lambda m} \right\} \xi(x', \omega) = ab\sigma(x, \omega). \quad (4.3.18)$$

Здесь $V(x - x') = \frac{1}{2} \partial^2 V(x - x') / \partial x \partial x'$; $I_m(x, x') = \int_0^{l_0} dy \int_0^{l_0} dy' U_m^* \times \times (y') U_m(y) \frac{\partial}{\partial y'} \Phi(y' - x) \frac{\partial^2}{\partial y^2} \frac{\partial}{\partial x'} \Phi(y - x')$. На концах ДС смещения, очевидно, равны нулю $\xi(0, t) = \xi(l_0, t) = 0$. Для учета сил реакции закрепленных концов ДС внешнее напряжение, как обычно [281], выбираем следующим образом: $\sigma(x, t) = \sigma(t)$ при $0 < x < l_0$ и $\sigma(x, t) = 0$, при $x = 0, x = l_0$. Решение уравнения (4.3.18) ищем в виде

$$\xi(x, \omega) = \sum_{k=1}^{\infty} \xi_k(\omega) \sin \frac{\pi k x}{l_0}. \quad (4.3.19)$$

Для фурье-образа k -й гармоники поля смещений (4.3.19) и (4.3.18) получим уравнение

$$\left\{ \frac{\pi^2 k^2 n}{4 l_0} V_k - \frac{\pi^4 k^4 n}{l_0^2} (\Phi_k)^2 \frac{\xi_p^* \bar{c}_d}{i\omega - \pi^2 k^2 D_p^* / l_0^2} \right\} \xi_k(\omega) = \frac{4}{\pi k} ab\sigma(\omega). \quad (4.3.20)$$

Здесь $V_k = \frac{2}{l_0} \int_0^{l_0} dx V(x) \cos \frac{\pi k x}{l_0}$, $\Phi_k = \frac{2}{l_0} \int_0^{l_0} dx \Phi(x) \cos \frac{\pi k x}{l_0}$ — гармоники потенциалов (4.3.4) и (4.3.6).

После несложных преобразований для мнимых частей фурье-компонент поля смещений из (4.3.20) получаем

$$\xi_k''(\omega) = - \frac{4}{\pi k^3} \frac{ab l_0}{n V_k} \frac{g_k(T)}{1 + g_k(T)} \frac{\omega \tau_k}{1 + (\omega \tau_k)^2} \sigma(\omega), \quad (4.3.21)$$

где

$$g_k(T) = l_0 \bar{c}_d \frac{(\Phi_k)^2}{k_B T V_k} \simeq 2 c_d \frac{1 + v}{1 - v} \frac{Ga \Omega_c^2 x_0^2 (r_0/x_0)^6}{k_B T \ln(l_0 \lg \alpha \cdot \pi k a)}; \quad (4.3.22)$$

τ_k — время релаксации k -й моды поля смещений перегибов,

$$\tau_k = \frac{1}{1 + g_k(T)} \frac{l_0^2}{\pi^2 k^2 D_p^*}. \quad (4.3.23)$$

Внутреннее трение С—К-релаксации связано со средней мощностью ω , рассеиваемой ДС, соотношением

$$Q^{-1} = \lambda \bar{\omega} / l_0 \omega \varepsilon, \quad (4.3.24)$$

где $\varepsilon = \sigma^2/2G$ — плотность упругой энергии, усредненная по периоду внешнего поля напряжений. Для вычисления $\bar{\omega}$ необходимо мгновенную мощность, рассеиваемую ДС, $\omega(t) =$

$$= abn \int_0^{l_0} dx \xi(x, t) \sigma(x, t),$$

усреднить по периоду изменения внешнего напряжения. Тогда

$$\bar{\omega} = \frac{1}{2} \omega n a b l_0 \sum_{k=1}^{\infty} \sigma_k \xi_k''(\omega). \quad (4.3.25)$$

С помощью (4.3.24), (4.3.25) и (4.3.21) находим величину внутреннего трения С—К-релаксации

$$Q_{S-K}^{-1} = \frac{4}{\pi} \lambda l_0^2 \sum_{k=1}^{\infty} k^{-4} \times \\ \times [\ln(l_0 \operatorname{tg} \alpha / \pi k a)]^{-1} \times \\ \times \frac{g_k(T)}{1 + g_k(T)} \frac{\omega \tau_k}{1 + (\omega \tau_k)^2}. \quad (4.3.26)$$

Обсуждение и численные оценки. Выражение (4.3.26) для Q_{S-K}^{-1} показывает, что процесс С—К-релаксации обладает сложным релаксационным спектром. Однако, учитывая, что при $T \simeq 500$ К, где наблюдается С—К-пик, $g_k(T) \ll 1$, а также то, что амплитуда релаксационных мод в (4.3.26) убывает пропорционально k^{-4} , упростим (4.3.26), ограничившись модой $k = 1$:

$$Q_{S-K}^{-1} = \frac{4}{\pi} \lambda l_0^2 g_1(T) \ln^{-1}(l_0 \operatorname{tg} \alpha / \pi a) \frac{\omega \tau_1}{1 + (\omega \tau_1)^2}. \quad (4.3.27)$$

В дальнейшем индекс 1 будем опускать.

Максимальное внутреннее трение в нулевом приближении по величине $g(T)$ достигается при

$$\omega \tau(T_m) = 1 \quad (4.3.28)$$

и составляет

$$Q_{mS-K}^{-1} = \frac{2}{\pi} \lambda l_0^2 g(T_m) \ln^{-1}(l_0 \operatorname{tg} \alpha / \pi a), \quad (4.3.29)$$

где T_m — температура С—К-пика.

Из (4.3.29) видно, что Q_{mS-K}^{-1} зависит от концентрации примесных атомов на дислокации (рис. 49), так как, согласно (4.3.22), $g(T_m) \sim$

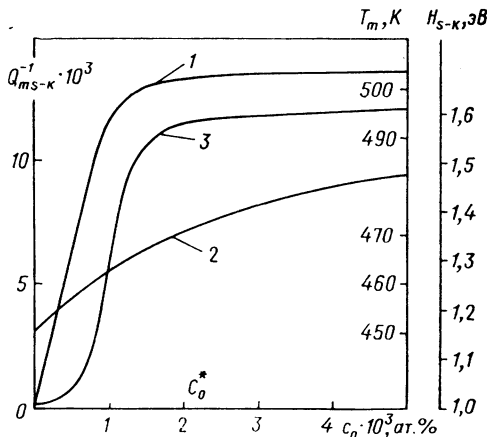


Рис. 49. Концентрационная зависимость параметров С—К-релаксации для N в α -железе:

1 — зависимость Q_{mS-K}^{-1} от средней атомной концентрации c_0 для $\Omega_c = 0,2$, $\lambda l_0^2 = 0,1$, $H_B = 0,6$ эВ, $\omega = 5b$; 2 — зависимость температуры пика T_m от c_0 для $T_m^0 = 450$ К, $H_{mp} = 0,82$ эВ, $\Phi(0) = 0,19$ эВ, $\bar{D}_{p_0} = 0,8 \times 10^{-2}$ см²/с, $\omega = 1$ Гц; 3 — зависимость энthalпии активации С—К-релаксации от c_0 для $q = 10^{-5}$. Значения остальных параметров как и для кривых 1 и 2. Предполагается, что справедлива модель Мак-Лина; c_0^* — концентрация насыщения, наблюдаемая в эксперименте [251].

$\sim c_d$. Такая зависимость полностью соответствует экспериментальным результатам [232, 251] и в предлагавшихся ранее моделях [253, 268] отсутствует.

Зависимость С—К-релаксации от средней концентрации примесных атомов c_0 характеризуется насыщением. Согласно (4.3.29), это связано с явлением насыщения концентрации примесных атомов на дислокации c_d при больших значениях c_0 (при этом температура предполагается постоянной, равной T_m^*). Насыщение наступает, когда $c_d \sim 1$. Поэтому с ростом λ величина c_0^* , соответствующая насыщению, увеличивается, что и наблюдается в экспериментах [230, 232].

Предлагаемая модель позволяет учесть влияние типа исследуемого металла и типа примеси на релаксацию. Поскольку $g(T) \sim \Omega_c^2 x_0^4$, то величина Q_{mS-K}^{-1} должна сильно зависеть от высоты барьеров Пайерлса исследуемого металла, которая определяет значение x_0 , а примесные атомы, создающие в дислокационном ядре большие размерные несоответствия Ω_c , должны увеличивать внутреннее трение С—К-релаксации данного металла. Последнее, по-видимому, позволяет качественно объяснить различное влияние углерода и азота на Q_{mS-K}^{-1} в α -Fe [232], если принять, что $\Omega_{cN} > \Omega_{cC}$.

Другой принципиальной зависимостью является зависимость температуры T_m от c_0 и степени деформации. Из уравнения (4.3.28) с учетом явного выражения для D_p^* следует уравнение для температуры пика T_m :

$$\exp[(H_{mp} + \Phi(0))/k_B T_m] = A [1 - c_d(T_m)] \frac{\Phi(0)}{k_B T_m}, \quad (4.3.30)$$

где $A = \pi \nu a^2 l / 4 \omega l_0^2 \omega$.

Анализ уравнения (4.3.30) показывает, что с ростом c_0 температура пика увеличивается от значения T_m^0 , соответствующего пределу $c_0 \rightarrow 0$, до T_m^* при $c_0 \geq c_0^*$. Такое поведение находится в хорошем качественном соответствии с экспериментальными результатами Петарры и Бешерса [251]. Там же показано, что увеличение степени деформации приводит к снижению T_m при заданной концентрации c_0 . Понижение T_m с ростом степени деформации следует из (4.3.30), если учесть, что при этом плотность дислокаций увеличивается, а длина сегмента l_0 уменьшается, как отмечено в работе [287]. Численное решение уравнения (4.3.30) для типичных значений параметров исследуемого процесса в твердом растворе азота в α -железе показано на рис. 49 (кривая 2).

Что касается энтальпии активации С—К-релаксации, то в отличие от ранее предлагавшегося в литературе значения $H_{S-K} = H_m + H_b$ [241], используя формальное определение этой величины $H_{S-K} = d \times \times \ln(\omega \tau) / d(1/k_B T)$, как это делается при анализе экспериментальных результатов, из выражения (4.3.28) получаем

$$H_{S-K} = H_{mp} + \Phi(0) + \frac{1}{1 - c_d} \partial c_d / \partial (1/k_B T). \quad (4.3.31)$$

Если зависимость $c_d(c_0)$ описывается формулой Мак-Лина [288]

$$c_d = c_m \exp\left(\frac{H_b}{k_B T}\right) \left[1 + c_m \left(\exp\left(\frac{H_b}{k_B T}\right) - 1\right)\right]^{-1}, \quad (4.3.32)$$

где H_b — энтальпия связи примесного атома с дислокацией; $c_m = c_0 - qc_d$ — концентрация примесных атомов в матрице; q — отношение числа мест для размещения примесных атомов в ядре дислокации к соответствующему числу в матрице, то из выражения (4.3.31) получаем

$$H_{S-K} = H_{mp} + \Phi(0) + \frac{c_d}{(1 - c_d)^2 q \exp(H_b/k_B T) + 1} H_b, \quad (4.3.31a)$$

что в пределе $c_d \rightarrow 1$ дает $H_{S-K} = H_{mp} + \Phi(0) + H_b$. Таким образом, энтальпия активации С—К-релаксации оказывается зависящей от концентрации примесных атомов (рис. 49, кривая 3).

Проиллюстрируем полученные результаты численными оценками, используя параметры С—К-релаксации, полученные Кестером и Кампшульте для сплавов С и N с α -железом [232]. В этих экспериментах деформация составляла 40 %, т. е. согласно [236] плотность дислокаций $\lambda = 1,54 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Если учесть, что $\lambda l_0^2 \simeq 0,1$ [287], то для средней длины ДС $l_0 = 300b$, плотность дислокаций, дающих вклад в С—К-релаксацию, составляет примерно 10 % приведенного значения λ . Действительно, в слабых внешних полях σ геометрические перегибы на ДС с $\theta \geq 10^\circ$ не дают вклада в С—К-релаксацию, поскольку при их перекрытии величина Φ_k уменьшается, а $Q^{-1} \sim \Phi_k^2$. Выбирая далее $T_m = 470 \text{ К}$, для выражения (4.3.22) получаем оценку

$$g(T_m) \simeq 10c_d\Omega_c^2. \quad (4.3.33)$$

Когда дислокационные ядра насыщены примесными атомами, $c_d \simeq 1$. В этом случае, согласно [232], $Q_{mS-K}^{-1} \simeq 1,36 \cdot 10^{-3}$ для сплава Fe—C и $Q_{mS-K}^{-1} \simeq 5 \cdot 10^{-3}$ для сплава Fe—N. Используя выражение (4.3.29), для параметра размерного несоответствия примесного атома на ядре дислокации Ω_c получаем 0,09 и 0,20 соответственно. Для таких Ω_c значения $g(T_m) \ll 1$, т. е. приближение, использованное при получении выражения (4.3.27), справедливо. Интересно отметить, что полученные значения для Ω_c существенно меньше значений параметров размерных несоответствий углерода и азота в позициях внедрения решетки α -Fe, которые соответственно составляют 0,78 и 0,72 [289]. Следовательно, основной вклад в энтальпию связи углерода и азота с дислокациями в α -Fe дает уменьшение упругой энергии искажения решетки, вносимых внедренным атомом, когда последний захватывается в дислокационное ядро.

Оценки $\Phi(0)$ по формуле (4.3.6) с учетом приведенных параметров дают $-0,085 \text{ эВ}$ для углерода и $-0,185 \text{ эВ}$ для азота. Если предполагать, что $H_{mp} = H_m$ для обоих сортов примеси, т. е. 0,87 эВ для углерода и 0,82 эВ для азота, и $H_b \simeq 0,6 \text{ эВ}$ для азота и углерода [290], то H_{S-K} увеличивается от значения $\sim 1 \text{ эВ}$ при $c_0 \rightarrow 0$ до $\sim 1,6 \text{ эВ}$ при насыщении дислокаций атомами примеси. Такие значения для С—К-релаксации обычно приводятся в литературе. Следовательно, учет вклада парных перегибов в С—К-релаксацию в рамках предположенной модели дал бы существенно завышенные значения H_{S-K} , поскольку с учетом их вклада было бы $H_{S-K} = H_{mp} + \Phi(0) + H_b + 2H_k \simeq 2,4 \text{ эВ}$.

Наконец, с учетом используемых параметров $Q_{mS-K_{k=2}}^{-1} \sim 0,001$, т. е. $Q_{k=1}^{-1}/Q_{k=2}^{-1} \sim 10$. Следовательно, для анализа вполне достаточно ограничиться $k = 1$, что и было сделано.

4.3.3. Влияние легирования на релаксацию Снука—Кестера в α -железе

Вопрос о влиянии легирующих элементов на С—К-релаксацию представляет интерес по следующим причинам. Являясь чувствительным инструментом исследования взаимодействия примесных атомов с дислокациями, С—К-пик позволяет в принципе изучать взаимодействие примесных атомов внедрения и замещения на дислокациях, а также влияние легирования на дислокационную структуру, возникающую при деформации сплавов сложного состава и характеризующую длиной ДС. Наряду с этим легирование позволяет проверить адекватность различных моделей С—К-релаксации.

Литературных источников, в которых рассматривается влияние легирования на С—К-релаксацию, немного. Согласно [291], марганец и хром снижают С—К-релаксацию. Так же влияет на С—К-релаксацию и никель [225]. Противоречивы экспериментальные данные о влиянии легирующих элементов на $T_{\max}$.

Ниже в рамках различных моделей обсуждаются данные о С—К-релаксации в α -железе, содержащем малые количества углерода и азота и легированном хромом и никелем. Методической особенностью экспериментов было получение одинакового размера зерен (~ 30 мкм) в разных сплавах благодаря варьированию режима термообработки. После рекристаллизационного отжига образцов производили их закалку в вакууме с 720°C (выдержка 30 мин), измеряли релаксацию Снука, деформировали волочением с обжатием 21 % и измеряли С—К-релаксацию.

Концентрацию (С + N) в твердом растворе оценивали по значениям релаксации Снука. Влияние «предыстории» образцов на коэффициент k в уравнении $c_0 = kQ_S^{-1}$, связывающем концентрацию (С + N) и максимум Снука, исследовалось в работах [292—296]. Значение k изменялось от 0,8 до 2 в зависимости от термообработки. Это изменение связывалось с образованием зернограничных сегрегаций в процессе закалки [293] или существованием вдоль границ зерен зоны, в которой переориентация Снука невозможна [292], чем, в частности, объяснялось влияние размера зерна на коэффициент k . Согласно работам Свартца и др. [294, 295], вариация k объясняется различием кристаллографической текстуры. Авторы [296] объясняют влияние размера зерна на k изменением условий передачи напряжения через границу зерна: от постоянного напряжения при размерах зерен порядка сечения образца до промежуточного между постоянным напряжением и постоянной деформацией для малых размеров зерен. На основании анализа указанных выше литературных данных, с учетом термообработки и размера зерна в исследуемых образцах коэффициент k был принят равным $\sim 1,2$. Это позволило оценить концентрацию (С + N)

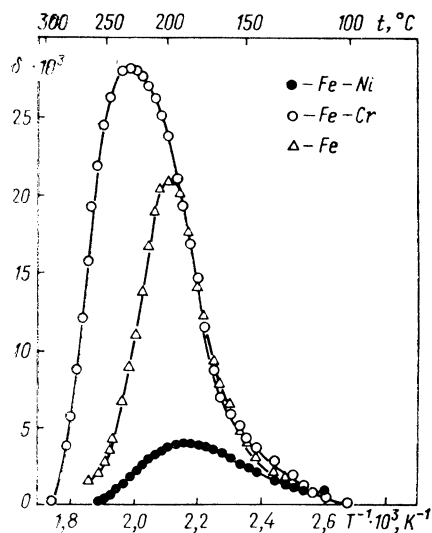


Рис. 51. С—К-пики, отделенные от фона, для Fe и сплавов Fe — 1,0 % Cr и Fe — 4,5 % Ni.

для железа (мас.) — 34 ppm, для сплава Fe — 1,0 % Cr — 34ppm, и для сплава Fe — 4,5 % Ni — 44ppm.

С—К-пики, отделенные от фона на кривых охлаждения, приведены на рис. 51. Кривые охлаждения использовали, учитывая, что нагрев до 340 °C будет способствовать более равновесному распределению атомов примесей замещения и внедрения между твердым раствором и дислокациями.

Полученные экспериментальные результаты состоят в следующем:

1) температура С—К-пика T_m в сплавах смещена относительно температуры пика для нелегированного железа. Величина и направление смещения зависят от типа легирующего элемента. Как следует из рис. 51, легирование хромом и никелем сдвигает T_m в сторону со-

ответственно высоких и низких температур; абсолютная величина смещения достигает нескольких десятков градусов;

2) отношение площадей под С—К-пиками для сплавов и для железа, нормированное на равную концентрацию (С + N), составляет $\sim 1,36$ для Fe — 1,0 % Cr и $\sim 0,15$ для Fe — 4,5 % Ni. Значит, внутреннее трение $Q_{m\gamma}^{-1}$ также зависит от типа легирующего элемента;

3) по сравнению с С—К-пиком железа пики для сплавов значительно уширены. Если для железа $\beta \simeq 2,2$, то при легировании хромом $\beta \simeq 4,2$, никелем — $\beta \simeq 4,5$.

Для анализа результатов эксперимента представляют интерес два аспекта влияния легирования на дислокационную структуру холоднодеформированного α -железа. Как указывалось выше, все легирующие элементы влияют на распределение дислокаций так же, как и снижение температуры деформации, т. е. уменьшает число действующих систем скольжения и способствуют более равномерному распределению дислокаций. При этом эффект тем значительнее, чем больше твердорастворное упрочнение вызывает легирующий элемент [297—299]. Легирующие элементы также влияют на энтальпию связи примесей внедрения с дислокациями. Так, согласно данным § 4.1, хром увеличивает, а никель уменьшает ее значение в α -железе. Соответственно концентрация примесных атомов внедрения на дислокациях в сплавах, легированных хромом, должна увеличиваться, а в случае легирования никелем — уменьшаться по сравнению с таковой для α -железа.

Обсудим полученные результаты на основе существующих теорий С—К-релаксации. С учетом отмеченной выше зависимости c_d от легирования модель Шоека объясняет наблюдаемое смещение

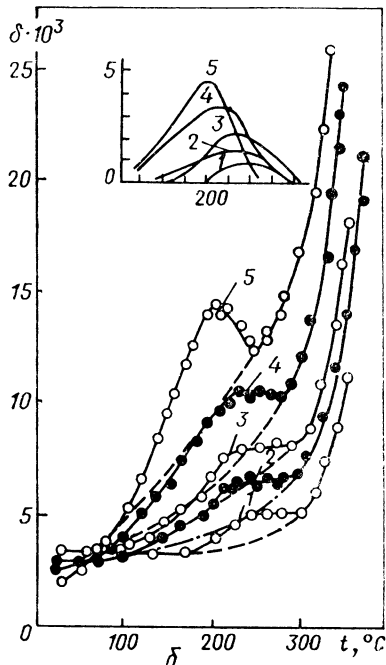
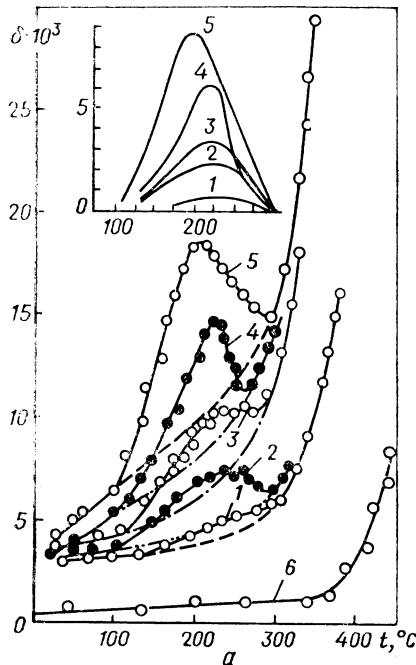


Рис. 52. Температурная зависимость логарифмического декремента стали У10А (а) и 100К7 (б).

Сталь деформирована волочением на 20 % (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4) и 96 % (5). Кривая 6 соответствует недеформированной стали. Вверху — пики, отделенные от фона.

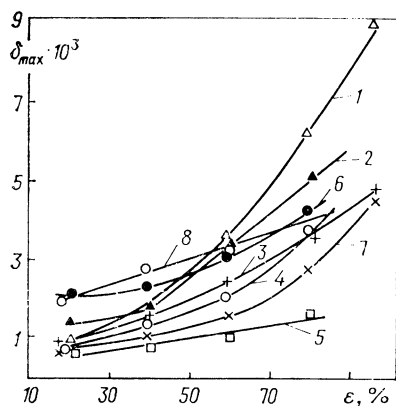


Рис. 53. Зависимость высоты С—К-пика от предварительной деформации в сталях У10 (1), 100К4 (2), 100К7 (3), 100НЗ (4), 100Н2К9 (5), 100М (6), 100С2 (7), 100Ф2 (8).

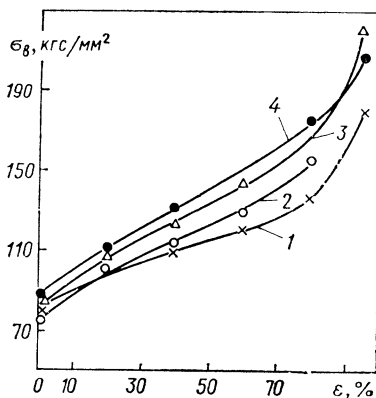


Рис. 54. Предел прочности легированных сталей в зависимости от степени деформации:

1 — сталь У10; 2 — 100К4; 3 — 100К7; 4 — 100С2.

температуры T_m . Однако в рамках той же модели следует ожидать, что легирование будет снижать величину Q_m^{-1} , поскольку оно замедляет процесс образования ячеистой структуры, чему соответствует более хаотичное, чем в нелегированном железе, распределение дислокаций и, следовательно, меньшие значения l_0 . Полученные данные для сплава с хромом, очевидно, противоречат предсказанию модели Шоека.

В модели Зегера $C \rightarrow K$ -релаксация равна γ -релаксации и не зависит от c_d , а легирование должно всегда повышать Q_m^{-1} благодаря увеличению доли винтовых компонент, ответственных, согласно Зегеру, за $C \rightarrow K$ -релаксацию. Наблюдаемое неоднозначное влияние легирования на релаксацию не находит объяснения в модели Зегера. Изложенная в п. 4.3.2 модель позволяет объяснить увеличение Q_m^{-1} в случае легирования хромом, если учесть, что в этом случае c_d увеличивается, а l_0 уменьшается незначительно, поскольку хром незначительно изменяет параметр решетки α -железа [216], не вызывая сколько-нибудь существенного твердорастворного упрочнения, слабо влияет на распределение дислокаций в холоднодеформированном железе [297]. Легирование никелем, уменьшая c_d и l_0 , приводит к существенному снижению Q_m^{-1} .

Наличие температурного смещения $C \rightarrow K$ -пика также хорошо объясняется предложенной моделью. Как следует из (4.3.33), в случае легирования хромом τ_{S-K} , а следовательно, и T_m увеличиваются, а при легировании никелем уменьшаются по сравнению с железом.

Значительное уширение $C \rightarrow K$ -пиков, как и в моделях Шоека и Зегера, объясняется распределением ДС по длинам.

Ситуация изменяется при повышенном содержании примесей внедрения, когда, в частности, образуются частицы второй фазы. Дислокационные атмосферы в этом случае являются насыщенными, легирование не влияет на c_d и сказывается лишь на параметре l_0 , вследствие чего, независимо от типа легирующего элемента, следует ожидать подавления $C \rightarrow K$ -релаксации. Такое влияние хрома и марганца наблюдалось в железе, содержащем азот [291]. В работе [300] изучено влияние легирующих элементов на $C \rightarrow K$ -релаксацию в холоднодеформированной перлитной стали (1,0 % C).

На рис. 52, а представлены кривые ТЗВТ стали У10А после различной деформации. Деформация увеличивает высоту пика и интегральную интенсивность. Существенным результатом является отсутствие стабилизации даже при больших суммарных обжатиях. Легирование кобальтом (рис. 52, б) приводит к значительному уменьшению $C \rightarrow K$ -релаксации. Суммированные на рис. 53 результаты для разных сталей свидетельствуют об аналогичном влиянии всех изученных элементов при деформации более 50 %. Наиболее эффективно уменьшают $C \rightarrow K$ -пик при совместном легировании никель и кобальт. Легирующие элементы повышают прочность холоднодеформированной стали (рис. 54).

4.3.4. О практическом применении релаксации Снука—Кестера

До настоящего времени С — К-релаксация не применяется для исследования практически важных свойств, что, по-видимому, обусловлено существующими трудностями в объяснении ее механизма. М. А. Криштал и С. А. Головин установили существование линейной зависимости термического и деформационного упрочнения сталей марок 5, 50 и У7А от высоты С — К-пика и площади под ним [301]. В. Я. Зубов и Н. В. Чупракова обнаружили аналогичный эффект в холоднодеформированных сталях 50 и У9 [302]. Увеличение С — К-релаксации при термическом или деформационном упрочнении связывалось авторами [301, 302] с повышением плотности дислокаций. Однако корреляция между прочностью и С — К-релаксацией не является однозначной, в чем можно убедиться, анализируя экспериментальные данные, полученные на легированных сталях (см. п. 4.3.3). Независимо от природы добавляемого элемента прочность холоднодеформированной перлитной стали при легировании возрастает (см. рис. 54), в то время как С — К-релаксация снижается.

Исходя из рассмотренной выше модели можно предположить, что С — К-релаксация должна коррелировать с релаксацией напряжений в тех случаях, когда последняя обусловлена движением геометрических перегибов. Основанием для такого предположения являются также данные о влиянии легирования на релаксационную стойкость и дислокационную структуру сплавов железа. Известно, что любое легирование повышает релаксационную стойкость стали, а влияние легирования на дислокационную структуру деформированного железа, как указывалось выше, заключается в увеличении доли винтовых компонент, т. е. в уменьшении плотности дислокационных перегибов. Корреляцию С — К-релаксации и эффекта релаксации напряжений в отпущенном мартенсите наблюдали В. И. Саррак и С. О. Суворова [248], объяснив ее влиянием локальных внутренних микронапряжений, которые, складываясь с приложенным внешним напряжением, облегчают движение дислокаций. Предложенный в [248] механизм недостаточно ясен в применении к описанию колебательного процесса, поскольку микронапряжения, облегчающие смещение дислокаций в одном направлении, должны препятствовать их обратному движению. В то же время можно полагать, что в процессе релаксации напряжений, очевидно, истощаются легкоподвижные элементы дислокационной структуры, т. е. геометрические перегибы, что должно уменьшать С — К-релаксацию.

Рассмотрим релаксационную стойкость и С — К-релаксацию сталей У7А и 70С2ХА, применяемых для изготовления пружин [303]. Для анализа воспользуемся данными о влиянии отпуска на релаксационную стойкость этих сталей [304]. Образцы подвергали патентированию и деформации волочением с обжатием 80 %; отпуск в вакууме $2,2 \cdot 10^{-3}$ Па при различной температуре. С — К-пики исследованных образцов, отделенные от фона, представлены на рис. 55.

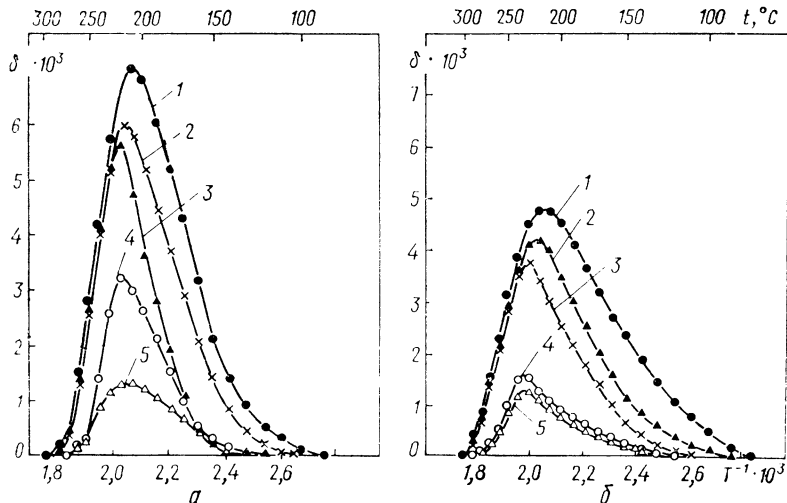


Рис. 55. Влияние легирования и температуры отпуска на С — К-релаксацию стали У7А (а) и 70С2ХА (б):

1 — исходное деформированное состояние; 2 — отпуск при 100 °С; 3 — 200; 4 — 300, 5 — при 400 °С, 30 мин

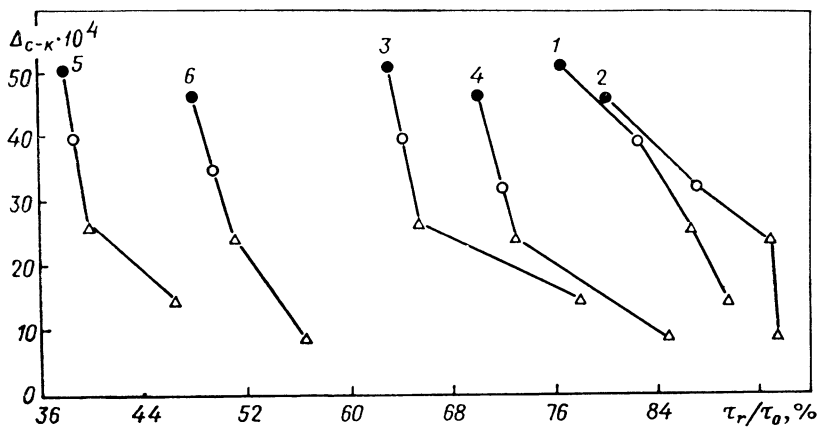


Рис. 56. Зависимость С — К-релаксации и релаксационной стойкости от легирования и температуры отпуска стали У7А (1, 3, 5) и 70С2ХА (2, 4, 6).

Релаксационные испытания при 150 °С (1, 2), 250 (3, 4) и 350 °С (5, 6); ● — исходное деформированное состояние; ○ — отпуск при 100 °С; △ — 200 °С, ● — при 300 °С, 30 мин

Легирование приводит к уменьшению высоты и уширению пиков, что обусловлено влиянием легирующих элементов на распределение длин ДС. О С — К-релаксации судили по площади под пиком. Согласно данным [304], повышение температуры отпуска до 300 °С приводит к существенному росту релаксационной стойкости сталей У7А и 70С2ХА. Как следует из рис. 56, уменьшение площади под С — К-пиком вследствие легирования и повышения температуры отпуска соответствует возрастанию релаксационной стойкости.

ИЗМЕНЕНИЯ В КАРБИДНОЙ ФАЗЕ ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПЕРЛИТНОЙ СТАЛИ

Цементит имеет орторомбическую решетку с двенадцатью атомами железа и четырьмя атомами углерода в одной элементарной ячейке (рис. 57). Кристаллическую структуру цементита впервые расшифровали Липсон и Петч [305], применившие трехмерный фурье-анализ для определения плотности электронов в каждой точке элементарной ячейки по измерениям интенсивности рентгеновских отражений. Положения атомов углерода были определены ими с высокой точностью и лишь незначительно уточнены впоследствии по данным дифракции нейтронов [306]. Распределение атомов в кристаллической решетке цементита образует последовательность горизонтальных слоев трехгранных призм, в центре которых расположен атом углерода, четыре атома у основания призмы занимают так называемые общие позиции (G -узлы), два атома в вершине призмы находятся в частных позициях (S -узлы) (см. рис. 57)⁵. Соотношение заселенностей G - и S -узлов составляет 2 : 1. Межатомная связь в цементите имеет смешанный, ковалентно-металлический характер. Связь между слоями призм по оси c осуществляется атомами металла. Внутри каждого слоя имеется ковалентная связь металл — углерод. Смешанный характер связи проявляется в том, что в монокристаллах цементита термический коэффициент линейного расширения по оси c значительно выше, чем по осям a и b .

Цементит в перлитной стали является упрочняющей фазой. Природа упрочнения была предметом многочисленных исследований (краткий обзор различных моделей приведен в § 5.1), однако лишь работа Эмбари и Фишера [308], впервые применивших уравнение Холла — Петча для анализа предела текучести холоднодеформированной перлитной стали, привела к ясному пониманию того факта, что эффекты барьерного действия частиц второй фазы и границ зерен существенно идентичны. Этот вывод в сочетании с результатами исследования изменений длины межбарьерного скольжения при пластической

⁵ Здесь уместно обратить внимание на то, что в представленном в работе Гольдшмидта [307] и столь часто повторяемом в справочных изданиях изображении элементарной ячейки цементита неправильно указано расположение атомов углерода с координатами $(\lambda, \mu, \frac{3}{4})$ и атомов железа с координатами $(u, v, \frac{3}{4})$, где $\lambda = 0,47$, $\mu = -0,14$; $u = -0,167$, $v = 0,040$.

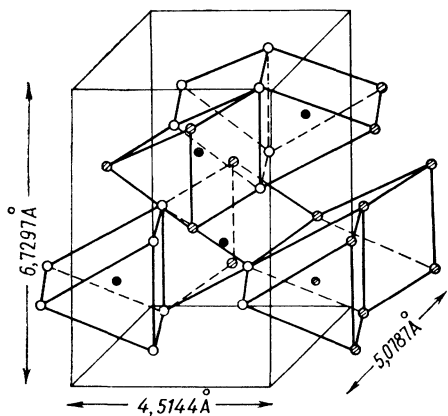


Рис. 57. Элементарная ячейка кристаллической структуры цементита:

○ — атомы Fe; ● — атомы C

деформации позволил объяснить структурную зависимость деформационного упрочнения перлитной стали.

Очевидно, что предел деформационного упрочнения и, следовательно, практически реализуемые максимальные значения прочностных характеристик холоднодеформированной стали в значительной мере определяются ресурсом пластичности, зависящим от деформируемости цементита, распределения дислокаций в феррите, взаимодействия дислокаций с примесями внедрения и т. д. Легирующие элементы могут заметно влиять на перечисленные параметры,

контролируя, таким образом, ресурс пластичности, в то время как уменьшение расстояния между карбидными частицами легко достигается посредством предеформационной термической обработки и применение легирования в этом направлении малоэффективно.

В данной главе рассматривается влияние легирующих элементов на состояние карбидной фазы в холоднодеформированной стали. Основное внимание уделяется эффекту взаимодействия дислокаций с частицами цементита.

5.1. РОЛЬ КАРБИДНОЙ ФАЗЫ В УПРОЧНЕНИИ ПЕРЛИТНОЙ СТАЛИ

Первый принципиальный результат получил Гензамер с сотрудниками [309], установивший, что предел текучести стали снижается линейно с увеличением логарифма среднего расстояния между частицами цементита. Эти исследования продолжили Робертс и др. [310], показавшие, что форма выделений не влияет на прочность. Однако пластические свойства стали с глобулярной и пластинчатой формами цементита существенно различались [311].

Ранние теоретические модели упрочнения дисперсными частицами принадлежат Мотту и Набарро [312, 313], Оровану [314], Фишеру, Харту и Праю [315]. Мотт и Набарро анализировали преодоление дислокациями остаточных напряжений от выделившихся частиц при различных соотношениях радиуса кривизны дислокации ρ и расстояния между частицами λ : 1) $\rho > \lambda$; 2) $\rho = \lambda$; 3) $\rho < \lambda$. Максимум упрочнения наблюдался во втором случае.

Исходя только из расстояния между частицами второй фазы Орован [314] получил выражение для напряжения течения $\tau = Gb/\lambda$, где G — модуль сдвига; b — модуль вектора Бюргерса. В сущности, тео-

рия Орована явилась уточненным вариантом третьего случая Мотта и Набарро.

Вклад в упрочнение, вносимый обратными напряжениями от дислокационных петель, образовавшихся вокруг частиц после прохождения дислокаций, рассмотрен в теории Фишера, Харта и Прая [315]. Экспериментальная проверка этой модели, предпринятая в рентгенографическом исследовании Вильсона и Конана [316], подтвердила наличие межфазных напряжений в перлите, возникающих в результате прерывности деформации на границе феррит — цементит. Основываясь на результатах работ [315, 316], Энанд и Гарленд [317] объяснили действием обратных напряжений от цементитных частиц в зернистом перлите наличие двух значений коэффициента n в уравнении Людвига — Холломоуна $\sigma = k\epsilon^n$ на участке гомогенного упрочнения.

Новый подход к механизму упрочнения в свое время предложили Анселл и Ленел [318], постулировавшие, что пределу текучести соответствует разрушение или пластическая деформация частиц второй фазы и получившие выражение для упрочнения частицами $\sigma_s - \sigma_0 = \sqrt{GG^*b/2\lambda c}$, где G^* — модуль сдвига частицы; c — константа. Экспериментальная проверка этой гипотезы проводилась по зависимости $\sigma_s = f(1/\sqrt{\lambda})$. Данные Робертса и Гензамера для сталей, а также результаты, полученные на сплавах типа САП, хорошо удовлетворяли линейной зависимости σ_s от $\lambda^{-1/2}$. Температурная зависимость предела текучести в данной модели определялась зависимостью $G^* = G^*(T)$, что противоречило, однако, экспериментальным данным Хеслопа и Петча [319], которые установили, что прирост предела текучести, вызванный выделением второй фазы, не зависит от температуры.

Результаты экспериментальной проверки уравнения Анселла и Ленела неявно свидетельствовали о том, что предел текучести стали подчиняется той же закономерности, что и в случае чистых металлов с подстановкой расстояния между частицами вместо размера зерна в уравнении Холла — Петча.

К такому выводу о природе упрочнения стали впервые пришли Эмбари и Фишер [308, 320], исследовавшие деформационное упрочнение холоднотянутой стальной проволоки. В электронномикроскопическом исследовании структуры холодnodeформированной стали Эмбари и Фишер установили, что толщина цементитных пластин и межпластинное расстояние изменяются при деформации прямо пропорционально изменению диаметра проволоки. Этот результат независимо в те же годы был получен в работе [321].

Геометрическое подобие в изменении диаметра холоднотянутой проволоки D_e и межпластинного расстояния Δ_e , выражающееся как $\Delta_e/\Delta_0 = D_e/D_0$, означает, что

$$\frac{1}{\Delta_e} = \frac{1}{\Delta_0} \exp \left\{ \frac{\epsilon}{2} \right\}, \quad (5.1.1)$$

где истинная деформация $\epsilon = \ln \left\{ \frac{D_0}{D_e} \right\}^2$. Отождествляя барьерные эффекты от пластин перлита и границ зерен, Эмбари и Фишер представи-

ли уравнение Холла — Петча в виде

$$\sigma_{\varepsilon} = \sigma_0 + k (c\bar{\Delta}_{\varepsilon})^{-\frac{1}{2}}, \quad (5.1.2)$$

где c — геометрический фактор, отражающий соотношение значений межпластиночного расстояния Δ_{ε} и длины скольжения Δ_c . Поскольку из результатов электронномикроскопических исследований Питча и Эндрюса [322, 323] следует, что плоскость $(125)_{\alpha}$ является наиболее вероятной из двух возможных плоскостей феррита, вдоль которых расположены пластины цементита, то плоскости скольжения в феррите должны составлять с пластинами цементита углы от 20 до 70° , что дает $c \approx 2$. Уместно заметить, что именно удвоенный ферритный промежуток приняли Гензамер и др. [309] в качестве средней длины линии скольжения.

Из соотношений (5.1.1) и (5.1.2) следует закон деформационного упрочнения перлита при волочении

$$\sigma_{\varepsilon} = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{2\Delta_0}} \exp \left\{ \frac{\varepsilon}{4} \right\}. \quad (5.1.3)$$

Как показал Ю. Я. Мешков [324], эта зависимость аналогична полученному на практике [325] эмпирическому соотношению

$$\sigma_B = \sigma_{B.3} \sqrt{D_0/D_{\varepsilon}}, \quad (5.1.4)$$

так как $\varepsilon = \ln \mu_B = \ln \{D_0/D_{\varepsilon}\}^2$, а прочность заготовки с точностью до слагаемого σ_0 может быть представлена в виде $\sigma_{B.3} \approx k/\sqrt{2\Delta_0}$.

В работах Ю. Я. Мешкова и др. [326, 327] проанализирована применимость уравнения Холла — Петча для описания структурной зависимости предела прочности холоднодеформированного перлита, в частности, был предложен иной критерий для выбора геометрического фактора c , основанный на выборе максимально возможной длины плоскости скольжения с учетом ориентационных соотношений кристаллических решеток феррита и цементита.

Другое физическое толкование применению модифицированного соотношения Холла — Петча дали Тошико и Мичихико [328]. Придерживаясь в целом тех же, что и в [308, 320, 326, 327], взглядов на использование модифицированного соотношения Холла — Петча для описания природы напряжения течения и на деформационное упрочнение перлитной стали, они полагают, однако, неприемлемой модель дислокационных скоплений, считая маловероятным существование полосы скольжения с достаточной концентрацией напряжений на ее концах при малых межпластиночных расстояниях. Поэтому авторы [328] использовали интерпретацию соотношения Холла — Петча, предложенную Ли [329] и связывающую структурную зависимость напряжения течения с дальнедействующими напряжениями от дислокационных источников, расположенных на границах зерен. В перлитной стали соответственно эту роль выполняют межфазные границы, где плотность дислокаций существенно повышается в процессе деформации. Согласно [328], дислокации, возникающие на поверхности раздела фаз, оказывают определяющее влияние на внутренние напряжения, в свя-

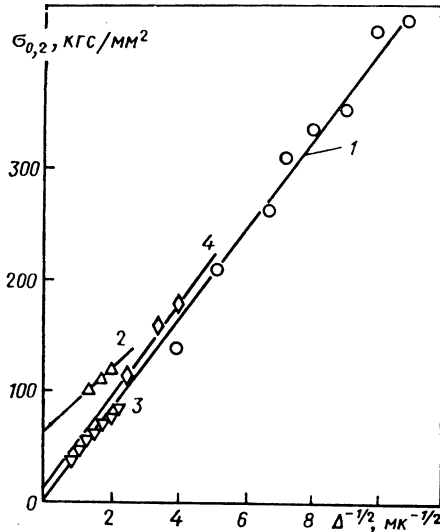


Рис. 58. Зависимость предела текучести холоднотянутых материалов от диаметра ячеек субструктуры [320]:

1 — проволока из перлитной стали; 2 — сплав Fe + 0,1 % C + 0,5 % Mo; 3 — железо; 4 — холоднокатанная пластина перлитной стали

зи с чем коэффициент k в уравнении Холла — Петча параболически зависит от степени деформации, что подтверждается экспериментально.

Таким образом, изложенные выше модели предсказывают структур-

ную зависимость напряжения течения перлита в виде $k\Delta^{-1/2}$, и эксперимент подтверждает такой характер упрочнения перлитных сталей [330] (рис. 58, 59). Необходимо, однако, отметить, что закономерность $\sigma_e \sim k\Delta_e^{-1/2}$ соответствует аксиальносимметричному течению стальной проволоки в очаге деформации, в то время как в электронно-микроскопических исследованиях поперечных срезов холоднотянутых железа и стали, выполненных Лэнгфордом и Коэном [331, 332], доказана лентообразная форма ячеек деформации и перлитных колоний, что означает реализацию условий плоской деформации и должно давать зависимость $\sigma_e \sim k\Delta_e^{-1}$. На железе в опытах Лэнгфорда и Коэна [331] действительно установлен закон упрочнения $\sigma_{0,2} \sim k\Delta^{-1}$, однако для стали отклонения от зависимости $k\Delta^{-1/2}$ не наблюдались. Объяснению этого противоречия посвящена работа Лэнгфорда [332], в которой с помощью машинного расчета проанализирована геометрия структурных изменений в колониях перлита при пластической деформации различного типа и сделан вывод в пользу однородного удлинения плоской деформации. Оказавшись перед необходимостью совместить этот результат с зависимостью $\sigma_e \sim k\Delta^{-1/2}$, естественной для случая осе-

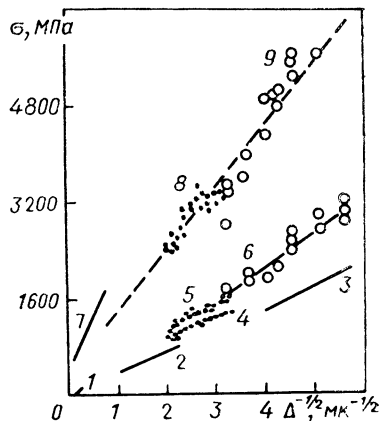


Рис. 59. Влияние структурных факторов на характеристики прочности железа и стали:

1 — зависимость предела текучести железа $\sigma_{0,2}$ от размера зерна; 2 — то же от размера ячеек на железе, деформированном волочением; 3 — $\sigma_{0,2}$ деформированной патентированной стали — от межпластинного расстояния; 4 — $\sigma_{0,2}$ деформированной нормализованной стали; 5 — предел прочности σ_B нормализованной стали после деформации волочением; 6 — то же для электроотпущенной стали 70; 7 — зависимость разрушающего напряжения σ_u от размера зерна железа; 8 — то же для холоднотекучей нормализованной стали 70; 9 — то же для холоднотекучей электроотпущенной стали 70

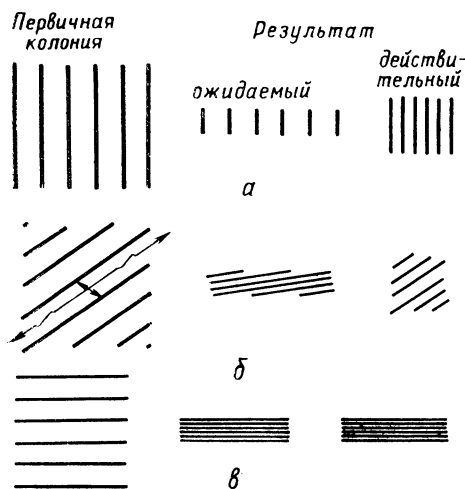


Рис. 60. Влияние ориентации перлитных колоний на изменение межпластиночного расстояния при волочении [333].

Плоскость деформации расположена вертикально и перпендикулярна плоскости рисунка.

холоднотянутой проволоке с ОЦК решеткой обуславливает состояние локальной плоской деформации и соответственно лентообразную форму ячеек потому, что из четырех направлений $\langle 111 \rangle_\alpha$ два лежат в плоскости, перпендикулярной оси проволоки, и скольжение по ним не влияет на удлинение, а скольжение по двум другим направлениям $\langle 111 \rangle_\alpha$ в продольно ориентированной плоскости $\{110\}_\alpha$ приводит к удлинению проволоки, но дает вместо аксиальносимметричного сужения только уменьшение в поперечном направлении. Вместе с тем среднее межпластиночное расстояние изменяется пропорционально изменению диаметра проволоки, как этого следовало бы ожидать при осесимметричной деформации. Происходит это из-за наложения трех типов деформации. Колонии перлита, чьи пластины расположены перпендикулярно плоскости деформации (рис. 60, в), ведут себя как более прочные по сравнению с соседними и деформируются подобно жестким телам в мягкой матрице. В таких колониях реализуется ожидаемая плоская деформация. Колонии с расположением пластин параллельно плоскости деформации (рис. 60, а) оказываются мягче окружающих и их формоизменение контролируется формой соседних колоний. Деформация таких колоний ближе к осесимметричной и изменение межпластиночного расстояния больше ожидаемого для плоской деформации. Перлитные колонии с пластинами, расположенными под углом к плоскости деформации (рис. 60, б), деформируются наподобие колоды карт, разворачиваясь и увеличивая долю продольно ориентированных колоний.

В итоге влияние текстуры $\{110\}_\alpha$ сказывается лишь на форме перлитных колоний в холоднотянутой стальной проволоке, оставляя изменение межпластиночных расстояний соответствующим осесимметричной деформации.

симметричной деформации, Лэнгфорд делает два весьма неубедительных и плохо согласующихся с опытом предположения: 1) расстояние между цементитными пластинами завышается из-за локальных разрывов пластин, так что изменение Δ в среднем соответствует тому, которое наблюдалось бы при осесимметричном течении; 2) при волочении стальной проволоки имеет место динамический возврат.

В дальнейшем Лэнгфорд более обоснованно объяснил зависимость $k\Delta^{-1/2}$ в деформированном перлите [333] на основе экспериментального исследования изменений межпластиночного расстояния в различных образом ориентированных перлитных колониях. Текстура $\{110\}_\alpha$ в

Приведенный выше краткий обзор теоретических моделей и экспериментальных исследований убеждает в том, что природа упрочняющего влияния частиц второй фазы в стали заключается в эффекте субструктурного упрочнения. Отметим также, что, как в свое время показали Робертс и др. [310], нет сколько-нибудь существенного различия между упрочнением пластинами и зернами цементита, и модифицированное уравнение Холла — Петча выполняется и для структуры зернистого перлита [334, 335].

Вместе с тем в последние годы в литературе появились работы, либо рассматривающие сталь как естественный композит, либо предлагающие различные способы получения композиционного эффекта в стали (см., например, [336, 337]).

Попытки представить сталь как естественно армированный композиционный материал противоречат имеющимся экспериментальным данным, а также теоретическим посылкам условий работы композита. Для того чтобы зерно (колонию) пластинчатого перлита можно было считать композитом, необходимо выполнение следующих условий: 1) частицы цементита должны представлять собой цельное волокно, обладающее высокой прочностью (для монокристаллов цементита $\sim 600 \div 700$ кгс/мм²); 2) отношение длины частиц к их толщине должно быть выше критического значения (для цементита оно равно 13,5); 3) объемное содержание армирующего волокна должно быть выше критического, что имеет место в сталях с повышенным содержанием углерода.

При выполнении этих условий для расчета прочности стали можно применить формулу, используемую для композиционного материала:

$$\sigma_k = \sigma_{\text{ц}} v_{\text{ц}} + \sigma_{\text{ф}} (1 - v_{\text{ц}}), \quad (5.1.5)$$

где $\sigma_{\text{ц}}$ — прочность волокон при растяжении; $v_{\text{ц}}$ — объемная доля цементита; $\sigma_{\text{ф}}$ — напряжение в матрице в момент разрушения волокон.

Даже в случае полной одноориентированности цементитных пластин в высокопрочной стальной проволоке ($\sigma_{\text{в}} \simeq 300 \div 400$ кгс/мм²) доля упрочнения $\sigma_{\text{ц}} v_{\text{ц}}$ не может превышать 15—20 % упрочнения, вносимого вторым слагаемым на основе субструктурного упрочнения перлита. Таким образом, даже в идеальных условиях эффект композиционного упрочнения может рассматриваться лишь как некоторая добавка к субструктурному упрочнению стали. Однако в действительности возможности для проявления указанного эффекта еще меньше. Композиционный материал эффективно работает лишь в области упругой деформации матрицы. С началом пластического течения матрицы силовая нагрузка в композиционном материале перераспределяется между его элементами, хрупкие волокна перегружаются и начинают разрушаться, что сразу же приводит к потере композиционного эффекта. Следовательно, даже если бы удалось каким-то образом расположить вдоль оси проволоки сплошные пластины цементита с соблюдением критического отношения их длины к толщине, полученный композиционный эффект исчез бы при напряжениях, незначительно превышающих предел текучести, поскольку возможности пластической деформации цементита ограничены по сравнению с ферритом. После дроб-



Рис. 61. Микроструктура холоднодеформированной стали 70, темнопольное изображение в свете рефлекса (001) σ .

Суммарное обжатие 70 %. Термическая обработка перед волочением — патентирование.

варительную сильную пластическую деформацию, например, волочением, хотя внешне формоизменение частиц как будто удовлетворяет необходимому условию — получению критического отношения длины к толщине. Однако пластическая деформация сопровождается не только повышением плотности дислокаций в цементите, но и фрагментацией первоначально монокристаллических пластин. Темнопольные электронномикроскопические изображения сплошных, на первый взгляд, цементитных пластин (рис. 61) состоят из отдельных фрагментов, т. е. в холоднодеформированной стали удлиненные пластины цементита в действительности не являются цельными волокнами. Это не позволяет использовать формулу (5.1.5) для расчета прочности холоднодеформированной стали и, более того, делает сомнительной возможность использования холодной пластической деформации для увеличения отношения длины цементитных пластин к их толщине. Как показано ниже, пластическая деформация вызывает также частичный распад цементита, что оставляет еще меньше возможностей для проявления композиционного эффекта.

Имеющиеся экспериментальные данные о прочности перлитной стали, упрочняемой пластической деформацией, не позволяют выделить доли упрочнения, связанной с композиционным эффектом, поскольку напряжение течения холоднодеформированного перлита находится в таком же соотношении с размером области межбарьерного пробега дислокации, как и у железа, упрочненного деформацией [308], и у стали с глобулярным цементитом [334], где композиционный эффект отсутствует. Но нет и необходимости в попытках рассматривать сталь как естественный композит, ибо закономерности упрочнения перлита удовлетворительно описываются моделями субструктурного упрочнения [338].

ления частицы цементита могут оказывать лишь барьерное действие на движущиеся в матрице дислокации, т. е. обуславливать исключительно субструктурное упрочнение. В этой связи вызывает удивление тот факт, что армирующий эффект цементита в «естественных композитах» иллюстрируют, измеряя значения предела прочности [337].

Еще меньше оснований считать композиционным материалом перлитную сталь, прошедшую пред-

5.2. ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ХОЛОДНОДЕФОРМИРОВАННОЙ СТАЛИ

Метод электронной микроскопии позволяет получить прямую информацию о структурных изменениях при пластической деформации перлитной стали. В настоящее время нет единого мнения о геометрии скольжения цементита в стали. Ке [339], исследовавший деформацию зернистого цементита при 700 °С, наблюдал плоскость (001)_ц в качестве плоскости скольжения дислокаций с вектором Бюргерса [100]_ц. В недеформированном цементите наблюдались дефекты упаковки на плоскостях (001)_ц. Поскольку (001)_ц является плоскостью габитуса цементита в феррите, очевидно, что скольжение по ней не может обеспечить наблюдаемую деформацию пластинчатого цементита. Маурер и Варрингтон [340] обнаружили скопления дислокаций в плоскости (010)_ц. Наблюдая разрушение пластин по плоскостям (100)_ц, авторы сделали вывод, что плоскости (010)_ц являются плоскостями скольжения.

Детальное исследование изменений в структуре цементита при пластической деформации стали предпринял Иноуэ с сотрудниками [341—344]. Эксперименты, выполненные на грубопластинчатом перлите, показали, что плоскостями скольжения в решетке цементита являются базисные плоскости (001)_ц и (100)_ц (при повышенных температурах деформации также (010)_ц и (011)_ц). Скольжение происходит крайне неравномерно, локализуясь в плоскостях, отстоящих друг от друга на расстояниях 0,1—0,5 мкм. Таким образом, при деформации перлита цементит разбивается на недеформированные блоки с последующим разрушением по границам блоков. Дислокации, наблюдаемые в цементите, являются в основном винтовыми. Максимальная плотность дислокаций в цементите сильнодеформированной стали достигает $\sim 10^{10}$ см⁻², из чего следует, что степень совместности деформации цементита и феррита в структуре грубопластинчатого перлита относительно невелика.

В работе [321] ставилась задача выявить возможные различия в пластической деформации цементита в стали 70 со структурой грубопластинчатого и тонкопластинчатого перлита. Грубый перлит получали охлаждением с печью образцов, отжигавшихся при температуре 950 °С, тонкопластинчатый перлит, аналогичный сорбиту патентирования, — нормализацией после нагрева до 1100 °С. У тонкого перлита ферритные промежутки были равны 0,2—0,3 мкм, толщина цементитных пластин 300—700 Å (рис. 62), у грубого перлита — 0,6—1,1 мкм и 1000 Å соответственно (рис. 63). Проволока диаметром 8,0 мм протягивалась до 3,0 мм. По мере волочения отбирались образцы для исследования при различных суммарных обжатиях. С рассматриваемых участков снимались электронограммы, производилась также съемка образцов в темном поле, что позволяло наблюдать изменения в тонкой структуре цементита.

Обжатие на 15 % стали с тонкопластинчатой структурой вызывает некоторую деформацию цементитных пластин, состоящую в повороте пластин вдоль оси волочения и в начинающемся процессе их дробления. Фрагментация и разворот усиливаются после 40 % обжа-

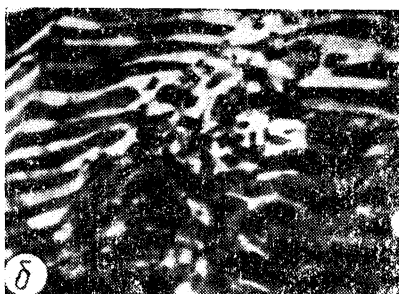


Рис. 62. Изменение структуры при деформации гонкопластинчатого перлита:

a — исходное состояние; *б* — деформация на 40%; *в* — на 86 %

тия. Встречаются участки с очень сильным разрушением цементита (см. рис. 62). Наиболее всего разрушаются карбидные пластины, ориентированные перпендикулярно к оси проволоки (на рис. 62, 63 это направление совпадает с диагональю). Интенсивное размытие пятен электронограмм свидетельствует о большом локальном наклепе ферритной матрицы в такой неблагоприятно ориентированной колонии перлита.

Наибольший интерес представляет анализ структуры сильнодеформированной стали. После обжатия на 86 % (см. рис. 62) карбидная фаза имеет вид длинных и тонких (менее 100 Å) пластинок, ориентированных вдоль оси деформации. Таким образом, структура сильнодеформированной стальной проволоки оказывается скорее упорядоченной, чем хаотической. Это не согласуется с распространенным мнением о том, что при больших обжатиях (более 80 % [345]) в проволоке начинается массовое дробление цементита, приводящее к снижению ее пластических свойств. По-видимому, охрупчивание проволоки связано не с массовым, а с локальным перенаклепом. Измерения межпластиночных расстояний на исследованных образцах показали, что при волочении они уменьшаются пропорционально диаметру проволоки. В таком же отношении уменьшается и толщина цементитных пластин.

Поведение грубого перлита при деформации несколько отличается от описанного выше (см. рис. 63). В исходном состоянии пластины представляют собой монокристаллы. При волочении отожженной стали также происходит уменьшение толщины, дробление на блоки, изгиб пластин (см. рис. 63). В некоторых участках деформация сопровождается разрушением пластин, причем важно подчеркнуть, что интенсив-



Рис. 63. Изменение структуры при деформации грубопластинчатого перлита:

а — в — см. рис. 62.

ность локального перенаклепа ферритной матрицы в таких неблагоприятно ориентированных участках грубого перлита заметно выше, чем в случае тонкопластинчатого перлита, хотя в общем размытие электрограмм меньше у грубого перлита, чем у тонкого. Сравнение рис. 62 и 63 свидетельствует о том, что способность цементита к деформации уменьшается с увеличением толщины пластин и при этом случаи разрыва пластин встречаются чаще в грубопластинчатом перлите.

Электронномикроскопическое исследование структуры холодно-тянутой стальной проволоки выявляет ряд эффектов, не поддающихся однозначному объяснению. При больших суммарных обжатиях (95 % и выше) наряду с тонкими пластинами встречаются участки, не содержащие частиц карбидной фазы (рис. 64, а). Изображение пластин на рис. 64, б, в вряд ли может трактоваться только как свидетельство дробления цементитных пластин. Отмечается также изменение состояния межфазных границ (рис. 64, г, д) — эффект, лучше наблюдаемый в деформированном грубопластинчатом перлите в связи с большей масштабностью структуры.

Ухудшение контраста на границе феррит — цементит уже при небольшой деформации наблюдал также Пикеринг [346], объяснивший его генерацией дислокаций источниками, расположенными у поверхности раздела фаз.

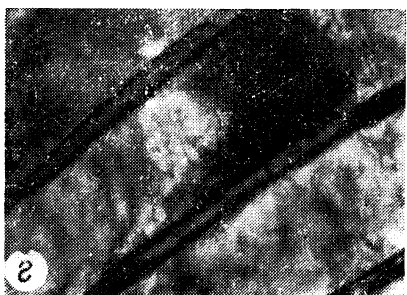
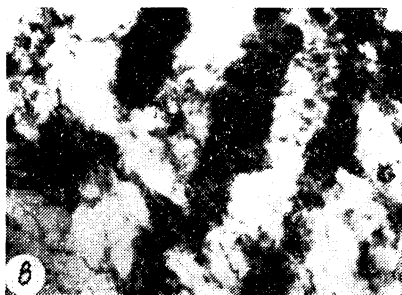
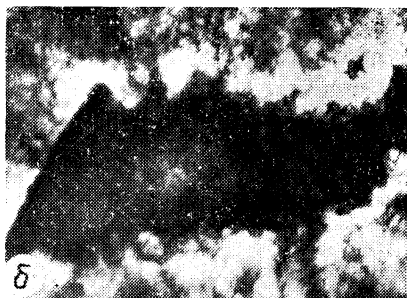


Рис. 64. Структура холоднодеформированной перлитной стали:

а — сталь 70, патентирование + волочение 96 %; б, в — сталь У9А, отжиг + деформация 26% (структура поверхностного слоя); г, д — сталь 80, отжиг + деформация 21 %.

Ниже приведены результаты исследований, позволивших дать обнаруженным эффектам иную трактовку, основанную на взаимодействии карбидных частиц с дислокациями и, как следствие, изменении количественного соотношения фаз в стали при пластической деформации.

5.3. ЧАСТИЧНЫЙ РАСПАД ЦЕМЕНТИТА ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ СТАЛИ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА

Изменение некоторых структурно нечувствительных свойств в результате пластической деформации (например, повышение намагниченности насыщения) указывает на изменение фазового состава стали. Температурная зависимость намагниченности насыщения при нагреве холоднодеформированной стали имеет необратимый характер

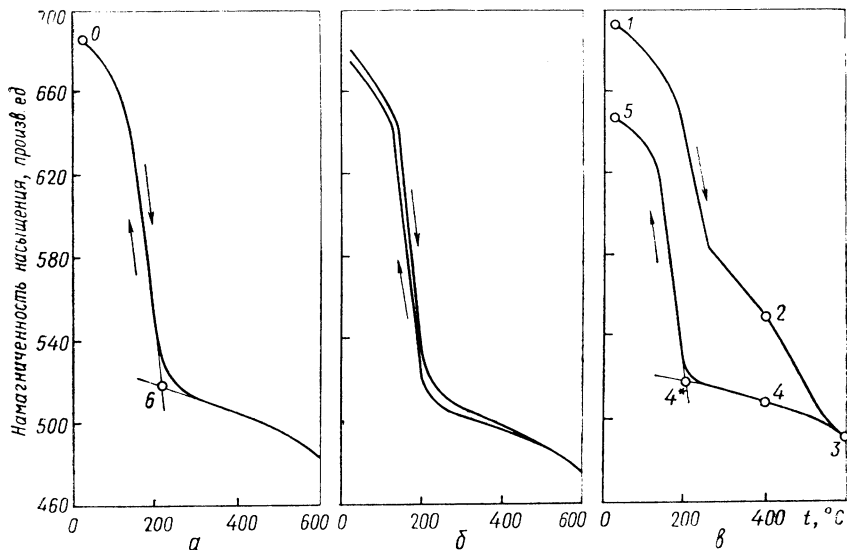


Рис. 65. Изменение намагниченности насыщения при нагреве стали с 1,0 % С после отжига (а), патентирования (б), патентирования и деформации волочением на 78 % (в).

Степень распада цементита, согласно [201], равна
$$\frac{\Delta_{0-6} - \Delta_{5-4}}{\Delta_{0-6}} + 0,632 \frac{\Delta_{2-4}}{\Delta_{2-6}}$$

(рис. 65). Необратимое снижение намагниченности наблюдается начиная с температур 350—400 °С, что свидетельствует об уменьшении количества ферромагнитной при этих температурах фазы — феррита. М. В. Белоус и В. Т. Черепин в работах [347, 348] проанализировали приведенную на рис. 65 термомагнитную кривую и пришли к выводу, что необратимый эффект при 400—550 °С вызван восстановлением цементита, распавшегося при предварительной пластической деформации на «химически свободные» железо и углерод. В процессе нагрева выше 350—400 °С атомы ферромагнитного железа, взаимодействуя с атомами углерода, образуют парамагнитный при этих температурах цементит, вызывая наблюдаемое уменьшение намагниченности. Имеется, однако, другая трактовка термомагнитных кривых холоднодеформированной стали, столь же непротиворечивая в рамках термомагнитного анализа. Б. А. Апаев [319] полагает, что пластическая деформация цементита вызывает фазовое превращение $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{Fe}_5\text{C}_2$ (χ -карбид), что сопровождается смещением точки Кюри карбида до 270 °С и увеличением намагниченности насыщения. Нагрев холоднодеформированной стали обуславливает обратную реакцию, чем и объясняется наблюдаемый эффект на кривой ТМА.

В электронномикроскопических рентгеноструктурных исследованиях (например, [344, 347]) отмечается отсутствие χ -карбида в холоднодеформированной стали, хотя работа Б. А. Апаева [350] содержит утверждение о наличии рефлексов χ -карбида на рентгенограммах

Т а б л и ц а 5.3.1. Параметры ЯГР спектров α -железа и карбидов железа

Фаза	Температура съемки, К	Сверхтонкое по- ле, Тл	Изомерный сдвиг * δ , мм/с	Квадрупольное взаимодействие ϵ , мм/с	Источник
α -Fe	293	$33,0 \pm 0,3$	—	—	[354]
	65	$34,5 \pm 0,2$	—	—	[352]
Fe_3C **	293	$20,8 \pm 0,2$	$0,29 \pm 0,02$	—	[189]
	4,2	$24,7 \pm 0,2$	$0,32 \pm 0,02$	0,01	[172]
Fe_5C_2	293	$H_1 = 22,2 \pm 0,3$ $H_2 = 18,4 \pm 0,3$ $H_3 = 11,0 \pm 0,6$	$\delta_1 = 0,35 \pm 0,04$ $\delta_2 = 0,30 \pm 0,04$ $\delta_3 = 0,30 \pm 0,08$	— — —	[189]
	77	$H_1 = 24,8 \pm 0,2$ $H_2 = 21,7 \pm 0,2$ $H_3 = 12,6 \pm 0,4$	$\delta_1 = 0,37 \pm 2$ $\delta_2 = 0,30 \pm 2$ —	$\epsilon_1 = 0,08 \pm 0,02$ $\epsilon_2 = 0,10 \pm 0,02$ —	[190]
ϵ -карбид	293	$H_1 = 23,0 \pm 0,2$ $H_2 = 17,5 \pm 0,3$	$\delta_1 = 0,24 \pm 0,02$ $\delta_2 = 0,22 \pm 0,02$	— 0,1	[355] [188]
	77	$H_1 \sim 26,0$ $H_2 \sim 18,5$	— —	— —	

* Относительно α -железа.

** Параметры СТС двух атомных позиций в цементите (G- и S-узлы) слабо разрешены и обычно не разделяются в эксперименте

карбидного порошка, электролитически выделенного из деформированных образцов.

Обоснованный выбор между двумя трактовками данных ТМА был сделан с помощью метода ЯГР [351—353]. Спектры ЯГР перлитной стали состоят из двух зеемановских секстетов от атомов железа в феррите и цементите с резко отличающимися параметрами сверхтонкой структуры (СТС). ЯГР спектр χ -карбида хорошо известен и состоит из трех секстетов, соответствующих трем магнитно и кристаллографически неэквивалентным атомным позициям с соотношением заселенностей 2 : 2 : 1.

В табл. 5.3.1 приведены характеристики СТС α -железа и различных карбидных фаз. Параметры СТС существенно различаются в разных карбидных фазах.

Интегральная интенсивность ЯГР спектра (площадь под кривыми секстета) определяется количеством атомов железа в соответствующей фазе и температурой Дебая. Соотношение интегральных интенсивностей зеемановских секстетов цементита и феррита в пределах постоянной ошибки, обусловленной различием фактора Дебая — Валлера, пропорционально количественному соотношению этих фаз в стали. Поскольку деформация не изменяет сил межатомной связи, интегральная интенсивность зеемановских секстетов в ЯГР спектре деформированной стали не должна изменяться, если не изменяется фазовый состав. Например, В. А. Лагунов и др. [207] обнаружили, что площадь под кривыми ЯГР спектра α -железа после пластической деформации лишь увеличивается на несколько процентов, как полагают авторы, вследствие образования текстуры. Таким образом, анализ ЯГР спектра перлитной стали может оказаться полезным для решения вопроса об изменении фазового состава стали в результате пластической деформации.

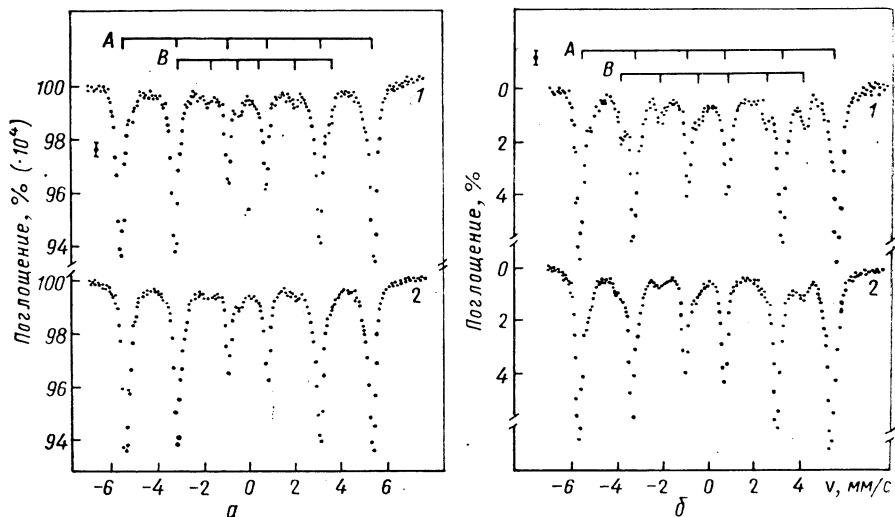


Рис. 66. ЯГР спектр стали с 1,0 мас. % С:

1 — в отожженном состоянии (нагрев до 950 °С в аргоне, выдержка 1 ч, охлаждение с печью); 2 — отжиг + пластическая деформация прокаткой на 90 %. Съемка при 20 °С (а) и 65 К (б). Толщина фольги 20 мкм

На рис. 66, а представлены ЯГР спектры стали, содержащей 1,0 мас. % С [352]. Линии феррита становятся несколько шире после деформации. Полуширины крайних линий спектра равны $0,328 \pm 0,01$ и $0,390 \pm 0,01$ мм/с соответственно до и после деформации. Этот результат качественно согласуется с теоретической работой Л. Б. Кваш-

Таблица 5.3.2. Параметры ЯГР спектра стали У10

Обработка	Тип спектра	H_{CB} , Тл	δ , мм/с $\pm 0,005$	ε , мм/с $\pm 0,005$	$\frac{S_B}{S_A + S_B} \pm 0,02$	Степень рас- падается цементита $\pm 0,01$
Отжиг, 950 °С, 30 мин	A	$34,4 \pm 0,15$	0,36	0,002	0,372	
	B	$25,1 \pm 0,35$	0,57	0,010		
Деформация, 90 %	A	$34,4 \pm 0,15$	0,36	0,003	0,252	0,322
	B	$25,1 \pm 0,35$	0,561	0,015		
Деформация + отжиг, 400 °С, 30 мин	A	$34,4 \pm 0,15$	0,36	0,003	0,323	0,132
	B	$25,1 \pm 0,35$	0,55	0,010		
Деформация + отжиг, 600 °С, 30 мин	A	$34,4 \pm 0,15$	0,36	0,003	0,357	0,040
	B	$25,1 \pm 0,35$	0,55	0,010		
Деформация + отжиг, 400 °С, 5 с	A	$34,4 \pm 0,15$	0,37	0,005	0,304	0,182
	B	$25,1 \pm 0,35$	0,56	0,010		
Деформация + отжиг, 600 °С, 5 с	A	$34,4 \pm 0,15$	0,36	0,005	0,335	0,099
	B	$25,1 \pm 0,15$	0,57	0,010		
Деформация + отжиг, 680 °С, 5 с	A	$34,4 \pm 0,15$	0,36	0,005	0,352	0,053
	B	$25,1 \pm 0,35$	0,57	0,001		

Относительно нитропруссид натрия.

Соотношение площадей цементитного и ферритного секстетов.

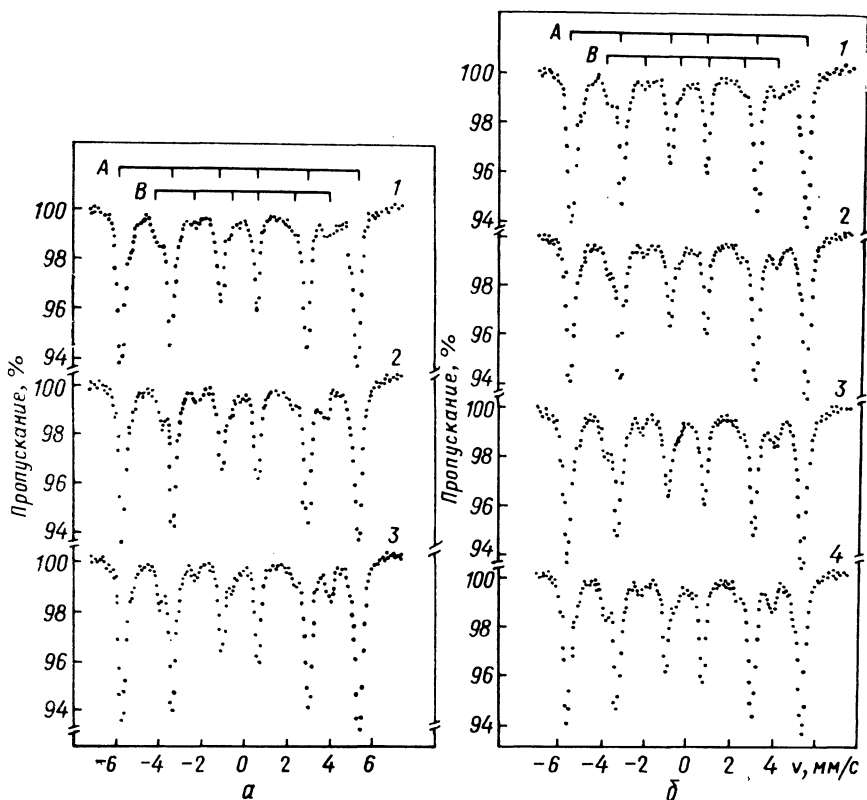


Рис. 67. ЯГР спектр стали с 1 % С:

a — после отжига, прокатки на 90 % и нагрева до 200 (1), 400 (2), 600 °С (3), выдержка 30 мин, съемка при 65 К; *б* — отжиг в соляной ванне при 200 (1), 400 (2), 600 (3) и 680 °С (4), выдержка 5 с.

ниной и М. А. Кривоглаза [356]. Однако вывод в [356] о том, что при плотности дислокаций $\sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$ уширение может быть порядка естественной ширины линий, не подтверждается экспериментом. Расхождение можно объяснить отличием реальной ячеистой структуры в холоднодеформированном феррите от предполагаемого в [356] статистического распределения дислокаций. Однако, поскольку деформация чистого железа существенного уширения линий не вызывает, наблюдаемое в [352] уширение может рассматриваться как результат появления компоненты спектра феррита с несколько меньшим сверхтонким полем вследствие распада цементита и перехода части атомов углерода в феррит.

Из рис. 66, *a* видно, что деформация вызывает уменьшение интенсивности линий цементита (спектр *B*). Это становится еще более очевидным при понижении температуры съемки (рис. 66, *б*). Благодаря тому, что температурные зависимости сверхтонкого поля на ядрах ^{57}Fe в феррите и цементите различаются, при температуре съемки 65 К (тройная точка азота) явно разрешаются пять из шести линий цементита. В холоднодеформированном состоянии интенсивность всех линий

цементита существенно ниже по сравнению с отожженным состоянием, и этот эффект нельзя приписать лишь уширению линий. Площадь под кривыми зеемановских секстетов вычислялась на компьютере с помощью процедуры МНК. Согласно результатам вычислений (табл. 5.3.2), интегральная интенсивность цементитного секстета уменьшилась на 30 % в результате деформации. В то же время в спектре не появились новые линии, параметры которых соответствовали бы другим карбидным фазам. Таким образом, данные ЯГР исследований свидетельствуют о частичном распаде цементита при пластической деформации стали и не подтверждают вывода о фазовом превращении цементита в χ -карбид.

Нагрев деформированной стали начиная с 400 °С приводит к увеличению интенсивности цементита (рис. 67, табл. 5.3.2). Чем выше скорость нагрева и короче изотермическая выдержка, тем слабее эффект восстановления цементита. По данным обработки ЯГР спектров, фазовый состав сталей идентичен после медленного нагрева до 400 °С с выдержкой 30 мин и быстрого нагрева до 600 °С. Даже после отжига при 600 °С интенсивность цементитного секстета не достигает значений, характерных для отжига в аустенитной области. Этот результат согласуется с данными ТМА: магнитные эффекты в точке Кюри цементита $\Delta_{20-210^\circ\text{C}}$ на рис. 65 отличаются в исходном отожженном состоянии (рис. 65, а, Δ_{0-6}) и после пластической деформации с последующим нагревом в магнитометре до 600 °С (рис. 65, в Δ_{5-4^*}). Природа этого различия рассмотрена ниже.

5.4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАСПАДА ЦЕМЕНТИТА. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В 1938 г. Эндрю и Трент [357] обнаружили, что пластическая деформация закаленных сплавов Fe — C и Fe — N препятствует образованию карбидных и нитридных фаз при последующем низкотемпературном отпуске. Эти данные объяснил Коттрелл [358], впервые сравнивший энтальпию связи примесей внедрения с дислокациями и теплоту растворения соединения Fe_4N (0,35 эВ [359], $0,26 \pm 0,09$ эВ [238]). Идея Коттрелла подтверждена, например, в работах [238, 240], где, в частности, показано, что растворимость азота и углерода в α -железе определяется конкурирующим влиянием выделений и дислокационных атмосфер.

Используя выводы Коттрелла, Вильсон [360] исследовал растворение ϵ -карбида после пластической деформации и последующего нагрева (130 °С) предварительно отпущенного мартенсита. Электроно-микроскопическое (с помощью реплик) исследование Вильсона свидетельствовало также о тенденции к растворению цементита.

Сопоставим данные о связи атомов углерода с дислокациями в феррите и межатомной связи в решетке цементита. Эффективная энтальпия связи примесей внедрения с дислокациями в α -железе, по данным измерений внутреннего трения, равна $\sim 0,8$ эВ (см. § 4.1). Существуют противоречивые мнения о теплоте растворения цементита, которая равна 0,4 эВ, по данным внутреннего трения [361], 0,8 эВ, согласно

термодинамическим измерениям [362], и 0,38 эВ, согласно теоретическому расчету [363]. Сварц [364] показал, что указанное расхождение может быть в некоторой степени устранено, если учесть энергию деформации самонапряженного цементита, понижающую теплоту растворения цементитных выделений по сравнению со значениями, вычисленными из термодинамических данных. По нашему мнению, наиболее вероятным источником расхождения термодинамических данных с данными внутреннего трения является образование комплексов вакансия — атом углерода, приводящее к снижению высоты пика Снука на кривых ВТ — эффект, зависящий от концентрации вакансий, т. е. от температуры закалки, и, таким образом, искажающий измеряемую по данным ВТ температурную зависимость растворимости углерода в α -железе.

Следовательно, теплота растворения цементита и энтальпия связи атомов углерода с дислокацией являются сравнимыми величинами. Однако в реальной дислокационной структуре холоднодеформированной стали мы наблюдаем не единичные дислокации, а дислокационные скопления, которые в принципе можно рассматривать как сверхдислокации мощностью nb , где b — модуль вектора Бюргерса; n — число дислокаций в скоплении. Энтальпия связи атомов углерода с таким скоплением, естественно, будет превышать энтальпию связи для одиночной дислокации, и в процессе пластической деформации дислокационные скопления на межфазной границе могут «вытягивать» атомы углерода из решетки цементита с образованием сегрегаций на дислокациях. Если это предположение справедливо, степень распада цементита должна зависеть от величины межфазной поверхности феррит — цементит, а также от соотношения между силами связи в решетке цементита и связью атомов углерода с дислокациями в феррите.

Величину межфазной поверхности можно легко изменить с помощью термической обработки [365]. На рис. 68 представлены линии v_5 и v_6 цементита ($\text{переходы } +\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2} \text{ и } +\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{3}{2}$) и линия феррита в ЯГР спектре стали 80, деформированной прокаткой после термообработки на грубозернистый и грубопластинчатый перлит. Микроструктура стали после термообработки характеризуется размером карбидных частиц ~ 1 мкм в случае грубозернистого цементита и толщиной цементитных пластин $\sim 0,1$ мкм для грубопластинчатого перлита. Согласно выполненной оценке, межфазная поверхность различается почти на порядок в структурах зернистого и пластинчатого перлита. Как следует из рис. 68, распад цементита не наблюдается при деформации стали, отожженной на грубозернистый перлит, и интенсифицируется с повышением степени дисперсности структуры. Важно подчеркнуть, что в данном случае на эффект распада влияет величина межфазной поверхности, а не форма карбидных включений. При пластической деформации высокоотпущенного (700 °С) мартенсита, структура которого содержит сферические частицы цементита меньших размеров по сравнению с зернистым перлитом отжига, мы наблюдали заметный распад цементита.

Соотношение энтальпий связи атомов углерода в решетке цементита и с дислокациями в феррите изменяли с помощью легирования

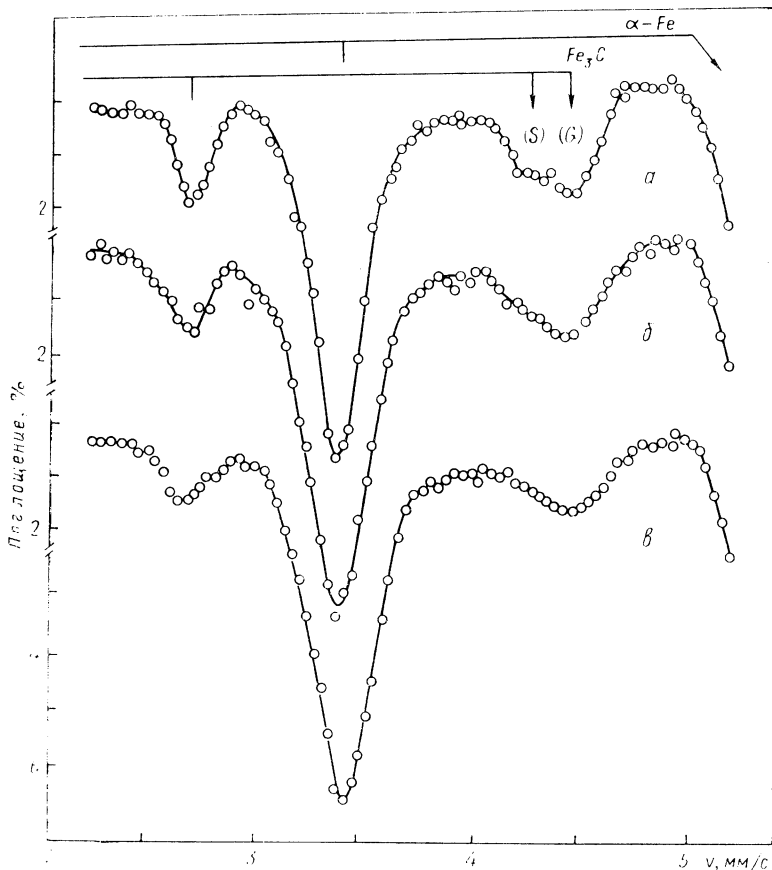


Рис. 68. Линии ν_3 и ν_6 цементита и ν_5 феррита в ЯГР спектре стали 80C 0.8% C:

а — исходное отожженное состояние; б — сталь деформирована на 91,5% после термообработки на грубозернистый перлит; в — то же на пластичатый перлит. Съемка при 65 К.

[366, 367]. Значения энтальпии связи примесей внедрения с дислокациями в бинарных сплавах железа приведены в табл. 4.1.1. Нет достоверных данных о теплоте растворения легированного цементита, однако логично полагать, что легирование элементами, понижающими химический потенциал углерода в соединениях железа (Mn, Cr, Mo, W, V) увеличивает силы связи в решетке цементита, и наоборот, элементы, обладающие меньшим химическим сродством к углероду по сравнению с железом (Si, Co, Ni), ослабляют связь $Me - C$. С этим выводом косвенно согласуются данные о влиянии легирующих элементов на твердость цементита отожженной перлитной стали [342].

ЯГР спектры легированных сталей характеризуются заметным уменьшением интенсивности линий цементита в исходном отожженном состоянии (табл. 5.4.1). При одинаковом содержании углерода в исследуемых

Т а б л и ц а 5.4.1. Результаты анализа ЯГР спектров

Сталь	$\frac{S_u}{S_u + S_{\phi}} \pm 0,04$ (I)	Распад цемента, ± 4 %	S_G/S_S (II)	Полуширина линий цементита, мм/с	δS , % (III)	k , % (IV)
80	$\frac{0,290}{0,187}$	37	$\frac{2,0 \pm 0,25}{2,2 \pm 0,25}$	$\frac{0,28}{0,31}$	—	—
80Ф (0,52 % V)	$\frac{0,172}{0,166}$	3,5	$\frac{1,23 \pm 0,09}{1,46 \pm 0,09}$	$\frac{0,30}{0,31}$	42,2	—
80М (0,51 % Mo)	$\frac{0,179}{0,147}$	18	$\frac{1,16 \pm 0,06}{1,82 \pm 0,06}$	$\frac{0,29}{0,34}$	39,9	4
80K2 (2,05 % Co)	$\frac{0,179}{0,136}$	24,0	—	$\frac{0,44}{0,46}$	39,9	0,46
80K6 (5,98 % Co)	$\frac{0,155}{0,131}$	15,0	—	$\frac{0,38}{0,41}$	47,9	1,38
80H2 (2,12 % Ni)	$\frac{0,178}{0,120}$	32,0	—	$\frac{0,40}{0,41}$	40,0	0,6
80H6 (6,05 % Ni)	$\frac{0,136}{0,136}$	0	—	$\frac{0,45}{0,48}$	54,3	1,8
80Г2 (2,02 % Mn)	$\frac{0,099}{0,053}$	47,0	$\frac{0,60 \pm 0,5}{1,23 \pm 0,5}$	$\frac{0,38}{0,40}$	66,7	22,8
80C2 (2,09 % Si)	$\frac{0,153}{0,099}$	36,0	$\frac{3,13 \pm 0,5}{1,3 \pm 0,5}$	$\frac{0,39}{0,40}$	48,6	0

Примечание. В числителе указаны данные для исходного состояния, в знаменателе — для деформированного; I — относительная интенсивность спектра цементита; II — соотношение интенсивностей спектров от атомов железа в G- и S-узлах цементита; III — уменьшение интенсивности спектра цементита в отожженном состоянии по сравнению со сталью 80; IV — уменьшение интенсивности спектра цементита, ожидаемое в соответствии с данными [106] о растворимости легирующих элементов в цементите после распада аустенита непосредственно ниже A_1

двух сталей этот результат свидетельствует о растворении легирующих элементов в цементите. Однако эффект снижения интенсивности явно противоречит существующим представлениям о растворимости указанных элементов в цементите (см. [106], с. 400). Причинами этого явления могут быть уменьшение вероятности поглощения γ -квантов, связывание части атомов углерода в специальные карбиды в ванадиевой и молибденовой сталях, неравномерное распределение атомов легирующих элементов в цементите. Последнее обязательно имеет место в марганцевой стали, поскольку в исходном отожженном состоянии ЯГР спектр (съемка при 20 °C) содержит наряду с зеemanовским секстетом цементита малоинтенсивный парамагнитный дублет. В соответствии с данными [208] это означает, что в некоторых объемах цементита содержание марганца достигает 10 % при 2 %-ном среднем содержании его в стали. Можно с уверенностью сказать, что данные химического анализа для кремния (см. табл. 5.4.1) не подтверждаются спектрами ЯГР, поскольку, совершенно не растворяясь в цементите, кремний никак не мог бы повлиять на интенсивность цементитного секстета. Таким образом, данные о легировании цементита, полученные рентгеноспектральным анализом на крупных карбидных частицах, а также химиче-

ским анализом экстрагированной карбидной фазы, не вполне соответствуют реальному распределению легирующих элементов между цементитом и ферритом.

Было выполнено разделение цементитного секстета на две компоненты: от атомов железа в G- и S-узлах решетки цементита. Соотношение интенсивностей G- и S-компонент спектра цементита составляет 2 : 1, что согласуется с заселенностью соответствующих атомных позиций (см. рис. 57). Ближайшее окружение атомов железа в G-узлах состоит из 11 атомов железа и 3 атомов углерода, в то время как для S-узлов — соответственно 12 и 2. Следовательно, атомы легирующих элементов в зависимости от степени сродства к углероду должны различным образом распределяться в решетке цементита. При повышенном

сродстве элемента к углероду по сравнению с железом можно ожидать преимущественного заполнения G-узлов (рис. 69). В табл. 5.4.1 приведено соотношение S_G/S_S до и после деформации. За исключением кремния, все исследуемые элементы преимущественно замещают атомы железа в G-узлах, о чем свидетельствует уменьшение соотношения S_G/S_S в спектрах ванадиевой, молибденовой и марганцевой сталей. Линии цементита в кобальтовых и никелевых сталях существенно уширены, в связи с чем разделение спектра цементита на G- и S-компоненты не удалось выполнить с достаточной точностью. Пластическая деформация всех сталей вызывает уширение линий цементита, что косвенно подтверждает происходящие в нем концентрационные изменения в процессе пластической деформации. Данные ЯГР исследования свидетельствуют о том, что легирование стали влияет на степень распада цементита. На рис. 70 показаны ЯГР спектры сталей, содержащих 2,12 и 6,05 % Ni до и после пластической деформации. В спектре стали с 2,12 % Ni интенсивность линий цементита уменьшается после пластической деформации, в то время как при 6,05 % Ni спектры отожженной и деформированной стали практически не отличаются.

Анализ влияния легирующих элементов на распад цементита можно выполнить на основе данных табл. 5.4.1 и 4.1.1. Кобальт и никель уменьшают энтальпию связи атомов внедрения с дислокациями в

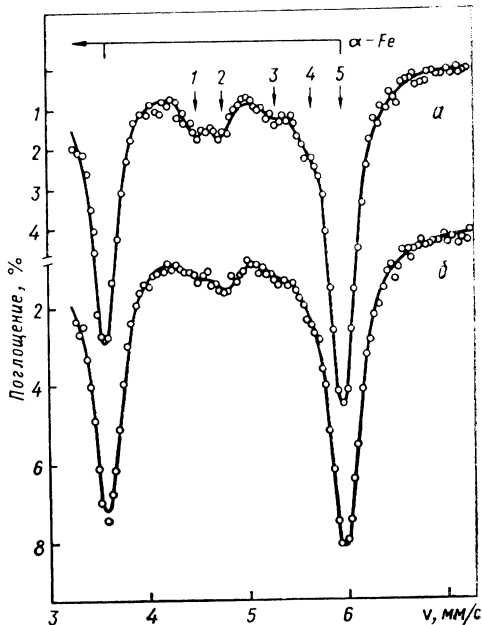


Рис. 69. Линии v_5 и v_6 феррита и v_6 цементита в спектрах стали 80М до (а) и после (б) деформации:

1, 2 — линии от атомов Fe в S- и G-узлах цементита; 3, 4 — линии, связанные с атомами Fe, имеющими в ближайшем окружении соответственно два и один атом Mo; 5 — линия «чистого» Fe.

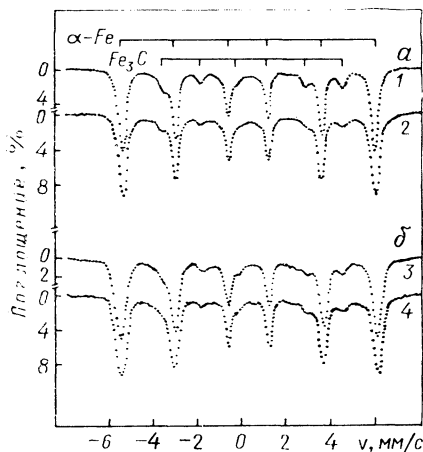


Рис. 70. ЯГР спектры сталей с 0,8 % С, 2,12 % Ni (а) и 6,05 % Ni (б) до (1, 3) и после (2, 4) прокатки на 91,5 %. Съемка при 65 К.

дислокациями и, таким образом, в различной степени препятствуют распаду цементита.

Следовательно, влияние легирующих элементов на распад цементита можно качественно объяснить с термодинамических позиций.

Изменение конфигурационной энтропии при переходе атомов углерода из решетки цементита к дислокациям в феррите по следующим соображениям не может считаться фактором, контролирующим эффект распада: а) влияние легирующих элементов на степень распада цементита нельзя объяснить в предположении значительного вклада энтропийного члена в изменение свободной энергии при распаде, поскольку число возможных для углерода мест на дислокациях не зависит от того, что некоторые узлы решетки будут заняты атомами легирующего элемента; б) как показано в § 6.4, повышение температуры деформации до температуры конденсации атмосфер не влияет на степень распада цементита, за исключением тех случаев, когда изменяются плотность и характер распределения дислокаций.

Таким образом, исследование влияния легирующих элементов на распад цементита подтверждает предложенное термодинамическое обоснование распада. Полученные результаты позволяют в принципе решить задачу оптимального легирования сталей, упрочняемых пластической деформацией.

5.5. МЕХАНИЗМ РАСПАДА ЦЕМЕНТИТА

Возможными механизмами распада цементита могут быть вынос атомов углерода из цементитных частиц при перерезании их дислокациями, а также диффузия атомов углерода к дислокациям в цементите и феррите.

феррите, и этот эффект превалирует над возможным ослаблением сил связи в решетке цементита, благодаря чему повышается устойчивость цементита к распаду. Как и следовало ожидать из данных табл. 4.1.1, никель эффективнее препятствует распаду цементита, чем кобальт. Марганец, незначительно отличаясь от железа степенью химического сродства к углероду, в то же время резко повышает энтальпию связи атомов внедрения с дислокациями, что выражается в увеличении степени распада. Кремний не влияет на распад цементита. Ванадий и молибден в соответствии со сделанным выше предположением усиливают связь в цементите, но противоположным образом действуют на энтальпию связи атомов углерода с

Реальность первого механизма легко оценить на основе результатов электронномикроскопических исследований [341, 342], согласно которым, как указывалось выше, пластическая деформация грубопластинчатого цементита протекает неоднородно, локализуясь в плоскостях, расположенных на расстояниях 0,1—0,5 мкм. В предположении, что при перерезании цементита дислокациями зона толщиной в 10 элементарных ячеек полностью освобождается от углерода, ожидаемый эффект распада в грубопластинчатом перлите составит $\sim 0,1\%$ имеющегося количества цементита, что намного ниже экспериментально наблюдаемой степени распада в несколько десятков процентов.

Образование атмосфер из атомов углерода на дислокациях в цементите, по-видимому, является реальным механизмом распада, однако его вклад не может быть значительным, поскольку плотность дислокаций в деформированном цементите существенно ниже, чем в феррите и не превышает 10^{10} см^{-2} для структуры грубопластинчатого перлита [341, 343]. Плотность дислокаций в цементите, по тем же данным, повышается с температурой деформации и достигает максимума при 500°C . В то же время выполненные нами эксперименты показывают, что повышение температуры деформации до 400°C мало влияет на степень распада цементита, а выше 400°C степень распада резко уменьшается (см. § 6.4). Наконец, влияние легирующих элементов на плотность дислокаций в цементите холоднодеформированной стали не коррелирует с их влиянием на эффект распада цементита. Никель повышает, а марганец понижает плотность дислокаций в деформированном цементите [342], в то время как степень распада цементита, напротив, уменьшается в никелевой и увеличивается в марганцевой сталях.

Предположение о диффузии углерода из цементита к дислокациям, расположенным у межфазной поверхности, как о контролирующем механизме было проверено посредством изменения температуры деформации, плотности и характера распределения дислокаций [368]. Данные о подвижности атомов углерода в α -железе в зависимости от температуры получены в работе [369] методом внутреннего трения в мегагерцевом диапазоне частот. Согласно [369], в процессе нагрева от температуры жидкого азота, начиная с -100°C , оказываются возможными перескоки атомов углерода с энергией активации 0,55—0,60 эВ, связанные с изменением направления тетрагональности в поле напряжений дислокаций (образование атмосфер Снука). При -50°C начинается диффузия атомов углерода с энергией активации 0,8 эВ (образование атмосфер Коттрелла). С этими данными согласуются данные § 3.1 о температуре начала процесса старения мартенсита. Таким образом, можно было предположить, что пластическая деформация стали в жидком азоте не вызовет распада цементита, и при последующем нагреве до комнатной температуры удастся зафиксировать контролируемое диффузией изменение фазового состава, вызванное уходом атомов углерода из цементита к дислокациям в феррите. Однако нагрев в магнитометре образцов, подвергавшихся деформации различными способами при -196°C (рис. 71), не выявил ожидаемого повышения намагниченности в температурном интервале от -196 до $+20^\circ\text{C}$. В то же время термомагнитные кривые в интервале 20 — 600°C имели

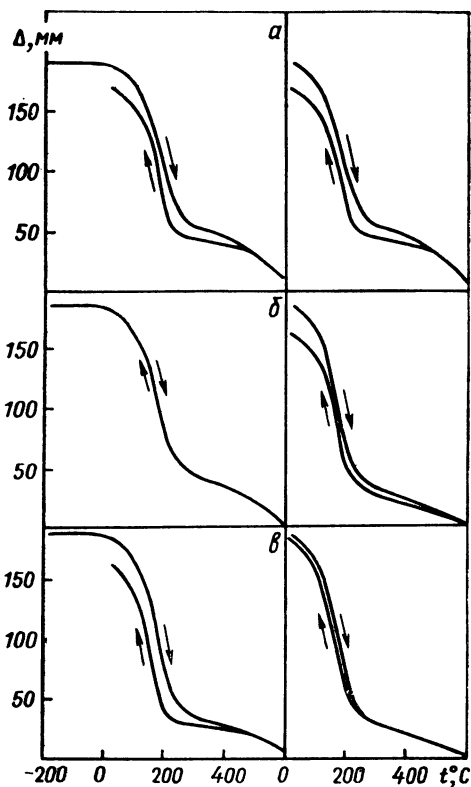
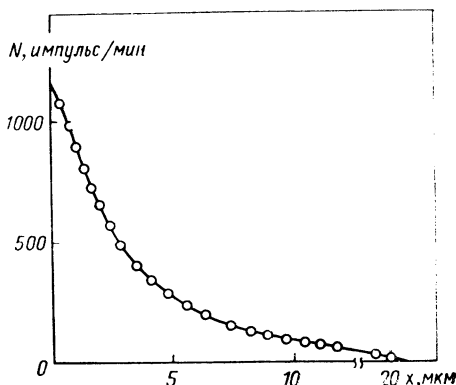


Рис. 71. Термомагнитные кривые стали 70 после пластической деформации волочением (а), растяжением (б) и кручением (в) при -196°C (слева) и 20°C (справа).

Рис. 72. Распределение радиоактивного С в α -Fe после пластической деформации при температурах ниже -180°C .



обычный вид с характерным необратимым уменьшением намагниченности в интервале $400\text{--}600^{\circ}\text{C}$, связанным, согласно [347, 348], с переходом части атомов железа в парамагнитное состояние в процессе восстановления распавшегося цементита. Следовательно, распад цементита произошел в процессе низкотемпературной деформации при температуре жидкого азота. Для объяснения этого результата необходимо предположить повышенную подвижность атомов углерода при деформации по сравнению с данными [369], полученными в статических условиях.

Для изучения подвижности атомов углерода в железе при низкотемпературной деформации был применен метод радиоактивных изотопов [370]. Скоростную деформацию образцов железа осуществляли благодаря объемному эффекту мартенситного превращения с использованием сплава Fe — 30 % Ni — 0,5 % С, температура начала мартенситного превращения в котором равна -180°C . Для определения глубины проникновения углерода в α -железо применяли послойный радиометрический анализ.

Концентрационный профиль распределения углерода в железе представлен на рис. 72. Как следует из рисунка, несмотря на малую длительность и низкую температуру, высокоскоростное деформационное

воздействие, инициируемое мартенситным превращением, способствует протеканию процессов массопереноса. Таким образом, исследование миграции углерода при низкотемпературном деформировании показало, что пластическая деформация существенно повышает подвижность атомов, и данные о диффузии углерода в статических условиях не могут использоваться для объяснения природы процессов, происходящих при деформации. Полученные результаты свиде-

тельствуют о том, что распад цементита возможен в процессе скоростной деформации даже при температуре жидкого азота. Естественно, при анализе изложенных выше данных необходимо учитывать разогрев образцов в процессе пластической деформации до температур, превышающих температуру среды. Этот нагрев может быть существенным при волочении, являющемся весьма интенсивным способом деформации, однако он, по-видимому, не внесет принципиальных изменений в результаты, полученные при деформации растяжением и кручением.

Поскольку распад цементита контролируется взаимодействием дислокаций с карбидными частицами, представляет интерес установление связи эффекта распада с характером распределения дислокаций. Хорошая возможность для этого предоставляется применением различных способов деформации.

В табл. 5.5.1 представлены результаты расчета магнитограмм нагрева образцов, подвергавшихся деформации волочением, растяжением и кручением при +20 и —196 °С (см. рис. 71). Из рисунка и таблицы следует, что при волочении степень распада цементита не зависит от температуры деформации; деформация растяжением вызывает некоторый распад цементита при 20° и не приводит к распаду при —196 °С; деформация кручением, напротив, вызывает более интенсивный распад при —196, чем при 20 °С.

Характер распределения дислокаций и его зависимость от температуры деформации существенно отличаются для указанных видов деформации. Просмотр структуры стали 70, подвергавшейся волочению при —196 и 20 °С, не выявил существенных отличий в распределении дислокаций. На электронномикроскопических снимках можно было видеть обычное для деформированной стали размытие межфазных границ, свидетельствующее о повышении плотности дислокаций у цементитных частиц, в то время как внутри ферритного промежутка плотность дислокаций была понижена.

Т а б л и ц а 5.5.1. Влияние способа и температуры деформации на содержание углерода в дефектах кристаллического строения феррита

Способ деформации	Температура, °С	Массовое содержание углерода, %
Волочение	20	0,13
($\epsilon_{\text{усл}} = 15 \%$, $\epsilon_{\text{ист}} = 0,16$)	—196	0,13
Растяжение	20	0,09
($\epsilon_{\text{усл}} = 4 \%$, $\epsilon_{\text{ист}} = 0,04$)	—196	0
Кручение *	20	0,02
($\epsilon_{\text{усл}} = 0,4 \%$, $\epsilon_{\text{ист}} = 0,23$)	—196	0,09

* Степень деформации кручением $\epsilon_{\text{усл}} = \frac{\pi d_0}{360 l_0} \Phi$,

где d_0 , l_0 — размеры образца; Φ — угол кручения;
 $\epsilon_{\text{ист}} = \epsilon_{\text{усл}} / \sqrt{3}$

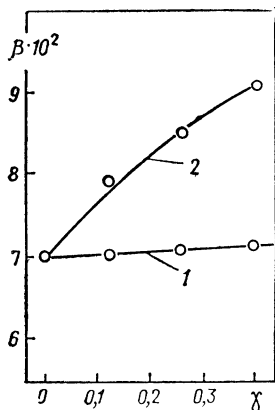


Рис. 73. Изменение ширины линий $(110)_\alpha$ на рентгенограммах стали 70 после деформации кручением при 20 (1) и -196°C (2).

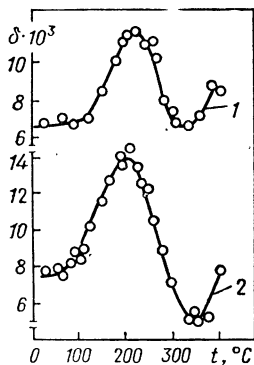


Рис. 74. С—К-пик внутреннего трения в образцах стали 70 после деформации кручением при 20 (1) и -196°C (2).

Дислокационная структура перлитной стали, подвергнутой растяжению при различных температурах, детально изучалась в [343]. После деформации при -196°C наблюдались отдельные изолированные дислокации в феррите, в то время как растяжение при 20°C вызывало образование ячеистой структуры с размещением границ ячеек у межфазной поверхности. Подобное влияние температуры деформации на распределение дислокаций при растяжении чистого железа отмечалось также в обсуждавшейся выше работе Ке [236].

Деформация кручением α -железа при 20°C вызывает образование ячеистой структуры, однако с началом стадии установившейся ползучести (пологий участок на кривых деформационного упрочнения при кручении) размер ячеек не изменяется, что объясняется интенсивно протекающим процессом динамического возврата [371, 372]. Аналогичное распределение дислокаций получают при кручении стали со структурой пластинчатого перлита, в частности авторы [373] установили неизменность межпластиночного расстояния в процессе деформации кручением. Отсутствуют литературные данные о распределении дислокаций в α -железе и стали при низкотемпературном кручении, но естественно предположить, что интенсивность динамического возврата будет уменьшаться с понижением температуры деформации. Для качественной оценки изменения плотности дислокаций измерялась ширина линий на рентгенограммах и высота 200° -ного пика на кривых температурной зависимости внутреннего трения. Деформация кручением при 20°C вызывает слабое изменение ширины дифракционных максимумов, в то время как при -196°C β увеличивается с повышением степени деформации (рис. 73). Кривые температурной зависимости внутреннего трения (рис. 74) свидетельствуют о том, что высота С — К-пика существенно выше в случае деформации кручением при -196°C по сравне-

нию с деформацией при комнатной температуре. Таким образом, результаты измерений ширины рентгеновских максимумов и высоты С — К-пика позволяют сделать вывод, что снижение температуры при деформации кручением привело к повышению плотности дислокаций.

Изложенные выше данные о характере распределения дислокаций позволяют следующим образом объяснить приведенные на рис. 71 результаты. Идентичный характер дислокационной структуры, образующейся в процессе волочения при — 196 и 20 °С, соответствует равной интенсивности распада. Равномерное распределение дислокаций при растяжении в жидком азоте с небольшой степенью деформации (4%) не должно вызывать заметного распада цементита, тогда как концентрация дислокаций на межфазной границе при комнатной температуре при той же степени деформации увеличивает степень распада. Понижение температуры деформации при кручении повышает эффект распада цементита в связи с предотвращением динамического возврата (см. рис. 71).

Полученные результаты указывают на однозначную связь между плотностью и характером распределения дислокаций в феррите, с одной стороны, и степенью распада цементита — с другой, подтверждая дислокационную природу распада.

Таким образом, на основании выполненного исследования можно сделать вывод, что механизм распада цементита заключается в ускоренном пластической деформацией переносе атомов углерода из цементита к дислокациям, концентрирующимся на межфазной поверхности.

Модель распада может быть представлена следующим образом. Пластическая деформация перлитной стали вызывает образование ячеистой структуры с границами ячеек, расположенными у межфазной границы. При наличии термодинамического стимула (энтальпия связи атомов углерода со скоплениями дислокаций превышает теплоту растворения цементита) атомы углерода, подвижность которых инициируется пластической деформацией, переносятся из поверхностных слоев цементита к дислокациям, локализованным на границе раздела фаз. Именно поэтому распад цементита протекает наиболее интенсивно при малых степенях деформации (рис. 75). По мере увеличения степени деформации границы ячеек насыщаются углеродом и интенсивность распада уменьшается, в то время как внутри ферритного промежутка имеются подвижные дислокации, не закрепленные углеродом и обуславливающие экспериментально наблюдаемое низкое сопротивление микропластической деформации в холоднодеформированной стали.

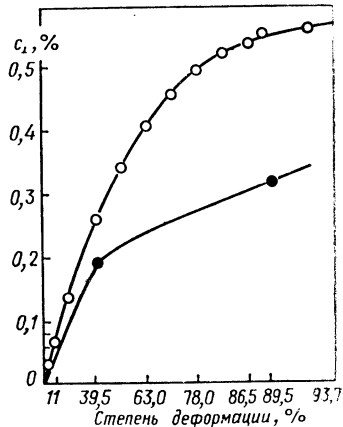


Рис. 75. Влияние степени деформации на эффект распада цементита в стали с 1,0 мас. % С по данным термомагнитного анализа (О) и ЯГР спектроскопии (●): c_d — количество С в дефектах кристаллического строения.

5.6. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА В ХОЛОДНОДЕФОРМИРОВАННОЙ СТАЛИ

Экспериментально регистрируемая степень распада цементита в экстремальном случае сильнодеформированной перлитной стали соответствует переносу в феррит до 0,3—0,4 мас. % С, что превышает возможную, согласно принятым представлениям, концентрацию углерода на дислокациях. В то же время рентгенографическими измерениями не обнаружено увеличение параметра решетки феррита после пластической деформации, что исключает возможность увеличения содержания углерода в твердом растворе. Необходимость предполагать столь значительную концентрацию атомов углерода на дислокациях будет устранена, если учесть, что часть атомов углерода, покинувших цементит в результате его распада, может попадать в микротрещины, образующиеся при пластической деформации. Этот процесс, возможно, происходит в результате слияния в трещину дислокаций, содержащих атмосферы Коттрелла. Сделанное предположение согласуется с тем фактом, что нагрев холоднодеформированной стали до субкритических температур не восстанавливает полностью цементитного эффекта (Δ_{5-4^*} , рис. 65), и лишь длительная выдержка при 950—1000 °С приводит к получению первоначальных значений интенсивности линий цементита в ЯГР спектре и магнитного эффекта $\Delta_{20-210^\circ\text{C}}$ на кривых ТМА (Δ_{0-6} , рис. 65). Дефицит цементита можно объяснить тем, что атомы углерода, попадающие в микротрещины, не принимают участия в восстановлении цементита при нагреве холоднодеформированной стали и образуют графит, мелкодисперсные включения которого не обнаруживаются методами микроскопии и могут быть зафиксированы лишь по уменьшению цементитного эффекта по сравнению с исходным отожженным состоянием. Методом двухкоординатной дилатометрии мы измерили с точностью $1 \cdot 10^{-4}$ относительное изменение объема после нагрева холоднодеформированных проволочных образцов и обнаружили увеличение объема в интервале 600—700 °С, что косвенно доказывает протекание графитизации (рис. 76). Методом оптической микроскопии графитизация деформированной стали в этом же интервале температур наблюдалась лишь в случае легирования кремнием [374].

Сделанное предположение о попадании части атомов углерода в микротрещины в процессе пластической деформации коррелирует также с зависимостью магнитных эффектов на кривых ТМА от исходной структуры стали. Чем грубее исходная структура, тем сильнее эффект образования микротрещин при пластической деформации стали [330]. Соответствующим образом различаются термомагнитные кривые (рис. 77). При нагреве патентованной стали после пластической деформации отмечаются большой эффект восстановления цементита (необратимое уменьшение намагниченности выше 400 °С, Δ_{9-4}) и меньший эффект графитизации ($\frac{\Delta_{0-6} - \Delta_{5-4^*}}{\Delta_{0-1}}$, рис. 65) по сравнению с отожженной сталью. Полученный результат удовлетворительно объясняется предположением, что в восстановлении распавшегося цементита принимают участие лишь атомы углерода, находящиеся на дислока-

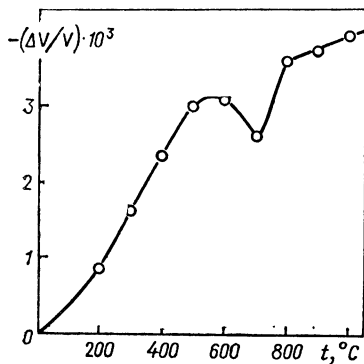


Рис. 76. Остаточное изменение объема $\Delta V/V$ после нагрева холоднодеформированной стали с 0,7 % С по данным двухкоординатной дилатометрии.

Степень деформации 78 %; выдержка при каждой температуре 30 мин; измерения при 20 °С.

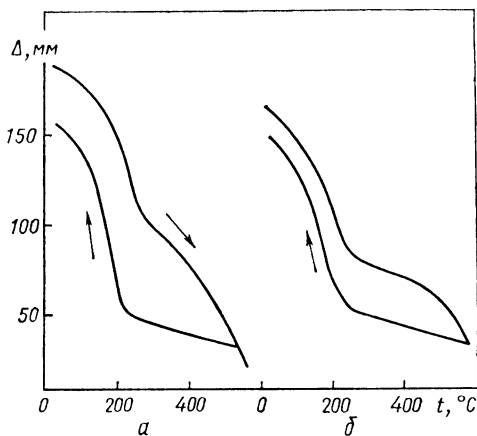


Рис. 77. Термомангнитные кривые холоднодеформированной стали 70, подвергавшейся перед деформацией патентированию (а) и отжигу на грубопластинчатый перлит (б). Суммарное обжатие 80 %.

циях, в то время как графит образуется углеродом, локализованным в микротрещинах.

В пользу данного предположения свидетельствует также то, что эффекты восстановления цементита (400—550 °С) и графитизации (600—700 °С) разделены по температурной шкале. Если бы весь углерод распавшегося цементита располагался на дислокациях, полное восстановление цементита происходило бы до 600 °С, когда рекристаллизация обработки закончена (см. п. 5.7.2), и графитизации при последующем повышении температуры подвергался бы цементит. Однако в действительности после нагрева холоднодеформированной стали до 600 °С, согласно данным ЯГР и ТМА, наблюдается несоответствие количества цементита содержанию углерода в стали, и это несоответствие устраняется лишь после выдержки при 950—1000 °С.

Выполненные нами магнитные измерения после отжига деформированной стали в интервале 600—700 °С показали, что графитизация не сопровождается изменением намагниченности, в то время как после превращения части цементита в графит следовало бы ожидать увеличения намагниченности.

Таким образом, графитизация вызвана углеродом, располагающимся в дефектах кристаллического строения, причем иного типа, чем дислокации, и, как следует из описанного выше эксперимента, в котором варьировалась интенсивность образования микротрещин при деформации, такими дефектами, по-видимому, являются микротрещины.

Эффект графитизации может достигать 0,2 мас. % С в стали с 1 % С, следовательно, доля атомов углерода, располагающихся в результате распада цементита на дислокациях, составляет лишь часть общего количества углерода, выделившегося при распаде цементита.

Получаемые таким образом значения концентрации углерода на дислокациях в деформированном перлите ($\sim 0,1 \div 0,2$ мас. % С)

можно сравнить с имеющимися в литературе данными о содержании углерода в дефектах кристаллического строения низкоуглеродистого дислокационного мартенсита: 0,1—0,2 мас. %, по данным внутреннего трения [375, 377]; 0,2—0,3 мас. % из исследований методом ТМА [376, 378] и из анализа значений тетрагональности низкоуглеродистого мартенсита [379]. Интересно отметить, что после пластической деформации мартенсита, согласно измерениям АЗВТ [375], даже 0,4 % С оказывается недостаточным, чтобы насытить дислокации. Этот результат явно свидетельствует о том, что часть атомов углерода в результате деформации мартенсита попадает в микротрещины и не влияет на наклон кривых на участке АЗВТ.

Следовательно, атомы углерода, мигрировавшие в феррит в результате распада цементита, могут существовать в двух состояниях: а) сегрегации в дислокационных скоплениях; б) атомарный углерод в микротрещинах (небольшое количество атомов углерода существует, естественно, в виде комплексов с вакансиями). Распределение углерода по указанным состояниям можно регулировать, меняя исходную структуру стали. Повлиять на распределение углерода между дислокациями и микротрещинами можно, по-видимому, также благодаря применению гидроэкструзии для пластической деформации.

5.7. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ НАГРЕВЕ ХОЛДНОДЕФОРМИРОВАННОЙ СТАЛИ

При нагреве холоднодеформированной перлитной стали естественно ожидать блокирования свободных дислокаций атомами углерода, восстановления частично распавшегося цементита, коагуляции карбидных частиц, а также протекания процессов возврата и рекристаллизации в ферритной матрице. В промышленной практике нагрев холоднодеформированных стальных изделий применяют в основном с целью повышения упругих свойств (термообработка на максимум деформационного старения). Имеются также попытки использовать кратковременный высокий отпуск в качестве промежуточной операции при волочении высокопрочной стальной проволоки [380]. Факторы, определяющие изменение предела упругости при старении холоднодеформированной стали, рассмотрены в гл. 6. Здесь мы ограничимся исследованием процесса восстановления цементита и сопутствующих ему изменений в феррите. Наиболее существенными, на наш взгляд, являются три вопроса:

1) перераспределение атомов углерода и легирующих элементов при нагреве и согласование информации о распаде цементита, получаемой методами ТМА и ЯГР с учетом того, что метод ТМА включает нагрев холоднодеформированной стали;

2) изучение поведения карбидных частиц при низкотемпературном нагреве, когда подвижность атомов углерода повышается, плотность дислокаций изменяется мало, а взаимодействие атомов углерода с дислокациями вплоть до температуры конденсации атмосфер остается заметным;

3) исследование состояния феррита с позиций возможного улучшения ресурса пластичности холодноотянутой стальной проволоки.

5.7.1. Перераспределение легирующих элементов

Влияние температуры и длительности нагрева холоднодеформированной стали на взаимосвязанное распределение углерода и легирующих элементов исследовалось авторами [381, 382].

На рис. 78, 79 приведены термомагнитные кривые деформированной стали 70 и сталей с тем же содержанием углерода, легированных никелем, марганцем, хромом, ванадием. Расчет степени распада цементита по термомагнитным кривым для легированных сталей невозможен в связи с количественной неопределенностью влияния легирующих элементов на цементитный эффект на магнитограммах. Поэтому ограничимся качественным анализом устойчивости цементита к распаду, сравнивая при нагреве деформированных сталей магнитный эффект его восстановления в интервале 400—600 °C.

Из рис. 78 следует, что легирование значительно изменяет характер

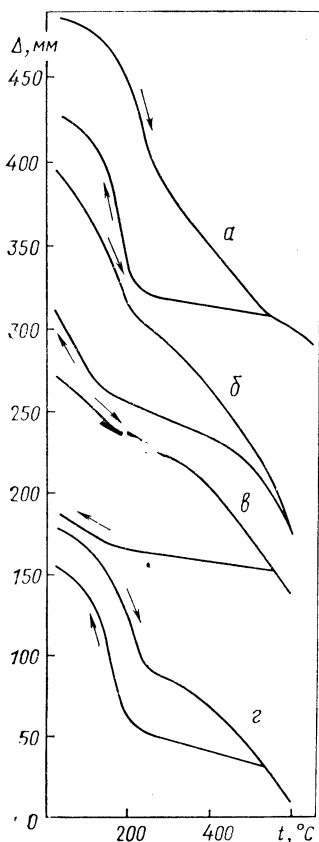


Рис. 78. Термомагнитные кривые сталей:

a — 0,7 % C; *б* — 0,7 % C + 1,5 % Mn; *в* — 0,7 % C + 1,5 % Cr; *г* — 0,7 % C + + 0,5 % V после патентирования и деформации волочением на 80 %.

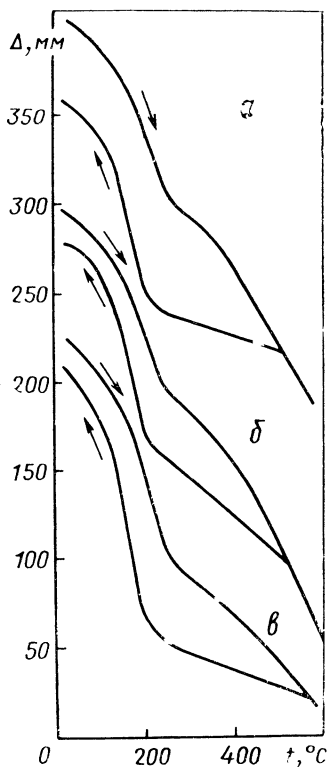


Рис. 79. Термомагнитные кривые сталей (0,7 % C) с массовым содержанием Ni:

a — 2 %; *б* — 4 %; *в* — 6 %.

термомагнитных кривых. Хром увеличивает, марганец почти не изменяет, а ванадий уменьшает эффект необратимого снижения намагниченности при 400—600 °С по сравнению со сталью 70. Повышение содержания никеля до 4 % уменьшает степень необратимости термомагнитных кривых, но при 6 % Ni необратимый эффект снова возрастает (см. рис. 79).

В соответствии с трактовкой термомагнитных кривых, данной в [347, 348], полученные результаты означают, что по данным ТМА хром усиливает распад цементита, марганец влияет слабо, ванадий и никель (до 4 %) уменьшают степень распада, а никель (при 6 % Ni) действует менее эффективно по сравнению с меньшими концентрациями.

В то же время приведенный выше анализ ЯГР спектров [366, 367] указывает на интенсификацию распада цементита при легировании марганцем и значительное уменьшение степени распада благодаря легированию стали 0,5 % V или 6 % Ni. Таким образом, результаты, полученные двумя методами, существенно различаются.

Для выяснения причин отмеченного несовпадения авторы [382] снимали спектры ЯГР после последовательных нагревов холоднодеформированных сталей, легированных 6 % Ni и 2,0 % Mn с выдержкой 10 мин при каждой температуре, имитируя таким образом съемку термомагнитной кривой.

На рис. 80 показаны линии ν_5 и ν_6 цементита (переходы $+\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$ и $+\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{3}{2}$) в ЯГР

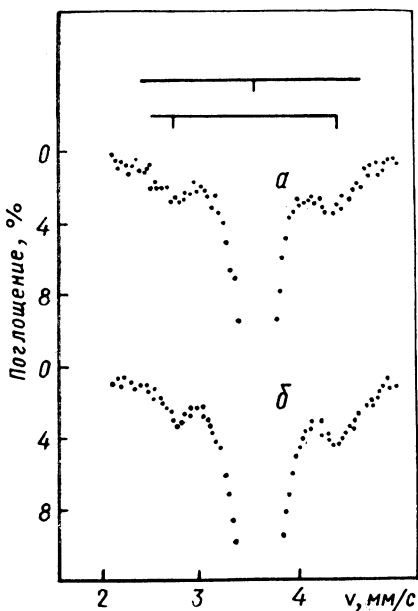


Рис. 80. Линии ν_5 и ν_6 цементита в ЯГР спектре стали с 0,8 % С и 6 % Ni:

a — после отжига; *б* — после деформации на 90 % и последующего нагрева до 500 °С, выдержки 10 мин. Съемка при 77 К.

спектре никелевой стали. Влияние температуры отпуска холоднодеформированной стали на интенсивность цементитной компоненты ЯГР спектра представлено на рис. 81.

Согласно данным [367], добавка 6 % Ni в сталь 80 снижает примерно на 50 % интенсивность цементитных линий (рис. 80, кривая *a*; см. также рис. 70), что свидетельствует о растворении никеля в цементите,

$I_{\alpha}/I_{\alpha}+I_{\gamma}, \%$

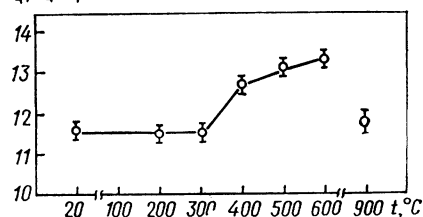


Рис. 81. Изменение отношения интегральных интенсивностей цементитного и ферритного секстетов после нагрева холоднодеформированной стали 80Н6.

а также об уменьшении сил межатомной связи в решетке цементита вследствие растворения никеля. Пластическая деформация не изменяет относительной интенсивности цементитного спектра, приводя лишь к некоторому уширению линий из-за повышения плотности дислокаций в цементите. Факт деформируемости цементита в перлитной стали надежно установлен, а в [342] показано, что легирование никелем повышает плотность дислокаций в деформированном цементите. Таким образом, согласно данным ЯГР, деформация стали с 0,8 % С и 6 % Ni в пределах ошибок измерений не изменяет количества карбидной фазы.

Однако нагрев холоднодеформированной стали, начиная с 400 °С, приводит к увеличению относительной интенсивности спектра цементита (см. рис. 81), что совпадает по температуре с началом необратимого уменьшения намагниченности на термомагнитных кривых (см. рис. 79). Существенным результатом является то, что интенсивность линий цементита в ЯГР спектре после нагрева холоднодеформированной стали превышает таковую для исходного недеформированного состояния (см. рис. 80, 81).

Наблюдаемое изменение интенсивности цементитной компоненты свидетельствует о перераспределении атомов никеля и железа между цементитом и ферритной матрицей при нагреве холоднодеформированной стали. Природу этого эффекта можно объяснить следующим образом. Аустенито-перлитное превращение в никелевой стали, охлажденной с печью, происходит при пониженных температурах (600 °С в стали 70Н6) и распад аустенита на феррито-карбидную смесь фиксирует определенную избыточную концентрацию никеля в образовавшемся цементите. Еще большего пересыщения цементита никелем можно ожидать при термообработке патентированием. Пластическая деформация значительно увеличивает межфазную поверхность и повышает концентрацию вакансий и дислокаций, облегчая тем самым обмен атомами, который начинается при нагреве до 400 °С и выше, когда атомы железа и никеля приобретают достаточную подвижность и ставится возможным приближение к равновесной концентрации никеля в цементите.

Следовательно, необратимое снижение намагниченности на термомагнитной кривой при нагреве стали с 0,7 % С и 6 % Ni, начиная с 400 °С (см. рис. 79, кривая *в*), вызвано не восстановлением распавшегося при деформации цементита, как это можно было бы предполагать по аналогии с магнитограммами нелегированных сталей, а совершенно иным процессом: переходом железа из ферромагнитного феррита в парамагнитный при этих температурах цементита. По-видимому, то же наблюдается при нагреве холоднодеформированной ванадиевой стали (см. рис. 78, кривая *г*), поскольку равновесная растворимость ванадия в цементите невелика, а $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение в перлитной стали с 0,5 % V даже при медленном охлаждении, согласно [367], фиксирует повышенное содержание ванадия в цементите.

Длительная выдержка стали 80Н6 при 600 °С привела также к появлению парамагнитной линии (рис. 82). Поскольку в исследуемой стали принципиально невозможно существование парамагнитных карбидов,

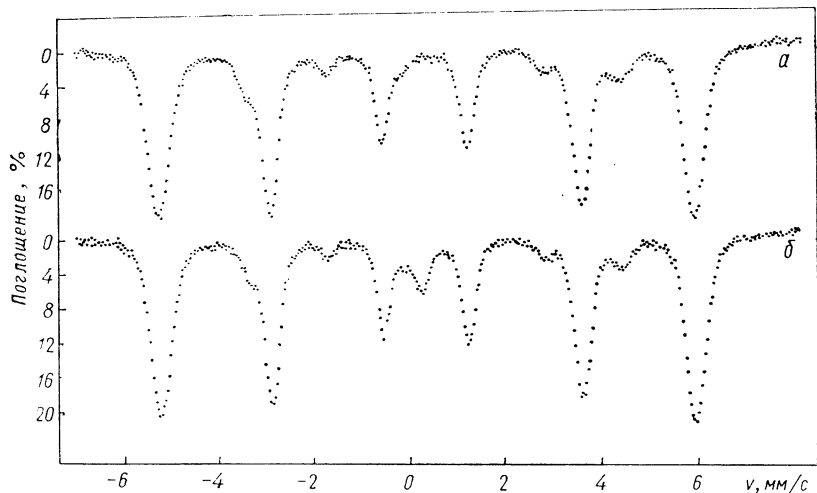


Рис. 82. ЯГР спектры стали с 0,8 % С и 6 % Ni после пластической деформации и нагрева до 600°C:

а — выдержка 10 мин; б — то же 5 ч. Съемка при 77 К.

появление парамагнитной линии на рис. 82 с относительной интегральной интенсивностью 4,8 % свидетельствует об образовании небольших количеств аустенита при температурах ниже интервала $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения (700—740 °С). В электронномикроскопическом исследовании не удалось обнаружить областей с рефлексами γ -фазы на электронограммах. Структура стали 80П6 после деформации и выдержки 600 °С в течение 5 ч представляла собой рекристаллизованный феррит с чрезвычайно мелким зерном (0,5—1 мкм) и глобулярными выделениями цементита. Линии аустенита также не были обнаружены рентгенографическим методом. Тем не менее, согласно данным ЯГР, длительная выдержка холоднодеформированной стали при температурах вблизи $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения наряду с обменом атомами никеля и железа между ферритом и цементитом приводит к образованию в феррите обогащенных никелем областей с решеткой γ -фазы — эффект, согласующийся с рассмотренной в гл. 2 тенденцией к распаду твердых растворов системы Fe — Ni вследствие ближнего упорядочения. Наличие аустенита вызывает диффузию углерода из α - в γ -фазу и соответственно частичное растворение цементита, чем объясняется некоторое снижение интенсивности цементитных линий в ЯГР спектре после выдержки 5 ч при 600 °С. Размеры областей γ -фазы должны быть порядка нескольких десятков ангстрем, чтобы объяснить невозможность ее обнаружения другими физическими методами.

При нагреве стали, легированной марганцем, наблюдается закономерность, противоположная описанной выше. Изменение характера мессбауэровских спектров свидетельствует о том, что атомы марганца, как и при отпуске мартенсита (см. п. 3.2.2), замещают атомы железа в цементите, вызывая уменьшение поля на ядре и даже появление парамагнитной компоненты (рис. 83). Значения квадрупольного расщепле-

ния ($2\delta = 0,224 \pm 0,010$ мм/с) и изомерного сдвига ($\delta = 0,179 \pm 0,010$ мм/с) позволяют идентифицировать парамагнитную компоненту как цементит. Весьма малое количество парамагнитного цементита существует и в исходной отожженной стали (рис. 83, спектр *a*). Пластическая деформация вызывает его распад (спектр *б*), а нагрев до 600°C с выдержкой 10 мин приводит к появлению интенсивного парамагнитного дублета (спектр *в*). Если съемка ЯГР спектра проводится при 77 K , то парамагнитная компонента исчезает. В соответствии с данными [208] для синтетических железомарганцевых карбидов это означает, что концентрация марганца в парамагнитном цементите отпущенной при 600°C холоднодеформированной стали с $0,8\%$ С и $2,0\%$ Мн находится между 10 и 20 %. Наряду с парамагнитными дублетом в ЯГР спектре марганцевой стали присутствует малоинтенсивный зеемановский секстет от атомов железа в цементите, что свидетельствует о неоднородности распределения марганца в карбидной фазе. Точка Кюри 120°C на термомагнитной кривой (см. рис. 78, кривая *б*) соответствует кристаллам цементита с минимальной концентрацией марганца.

Уход атомов марганца из феррита в цементит должен повышать намагниченность стали. С учетом этого необратимое уменьшение намагниченности при нагреве холоднодеформированной марганцевой стали необходимо трактовать как результат наложения двух противоположных по влиянию на намагниченность эффектов: образования парамагнитного при $400\text{--}600^\circ\text{C}$ цементита атомами углерода, находившимися в дефектах кристаллического строения, и повышения содержания марганца в цементите с переходом части атомов железа из цементита в ферромагнитную матрицу.

Аналогичным образом должна трактоваться магнитограмма хромистой стали (см. рис. 78, кривая *в*), поскольку хром при отпуске активно замещает атомы железа в цементите. Следовательно, можно предположить, что в отсутствие атомного обмена необратимые эффекты на магнитограммах *б* и *в* были бы еще больше по сравнению со сталью

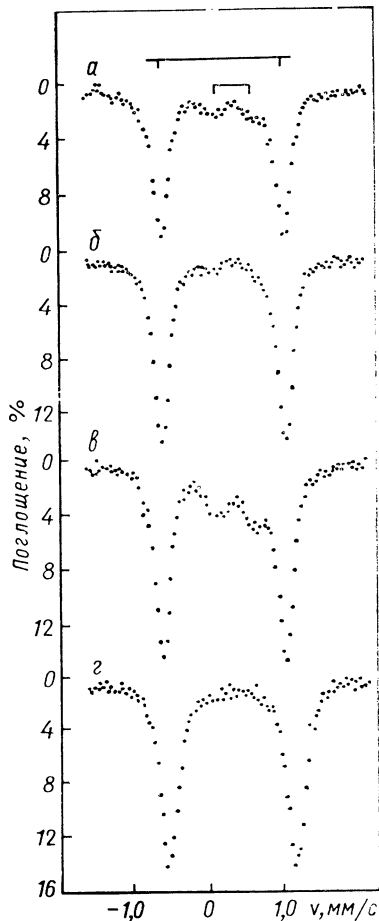


Рис. 83. Центральная часть ЯГР спектра стали с $0,8\%$ С и 2% Мн:

a — после отжига при 900°C ; *б* — пластической деформации 90% ; *в* — отжига при 600°C , $\tau = 10$ мин; съемка при 20°C ; *г* — спектр образца *в* при 77 K .

70 (кривая *a*), иллюстрируя тем самым интенсифицирующее влияние марганца и хрома на распад цементита. Хром, резко увеличивая энергию связи атомов углерода с дислокациями в феррите (см. § 4.2), должен способствовать распаду цементита.

Таким образом, влияние легирующих элементов на стабильность карбидной фазы согласуется с изменением энтальпии связи примесей внедрения с дислокациями в легированном феррите. Полученные результаты позволяют также указать границы применимости термоманнитного анализа для изучения карбидной фазы в стали. В связи с необходимостью нагрева исследуемых образцов метод ТМА может считаться надежным для обычных углеродистых сталей, а его применение к легированным сталям требует учета возможного перераспределения атомов легирующих элементов.

5.7.2. Изменения в карбидной фазе

Авторы [383] подвергали электронномикроскопическому исследованию один и тот же участок фольги стали 70 марочного состава после ступенчатого нагрева в высоком вакууме.

На рис. 84 показано изменение структуры при нагреве образца, отжигавшегося перед деформацией на грубопластинчатый перлит. В деформированном состоянии сталь характеризуется высокой плотностью дислокаций в феррите (*a*) и исследование с применением темного поля свидетельствует о фрагментации цементита. Нагрев до 200 °С не изменяет структуру, однако на темнопольном изображении количество кристаллов цементита уменьшается (*б*). Наклоны образца гониометром показали, что этот факт не является следствием разворота цементитных блоков. Интенсивность пятен цементита на электронограммах уменьшается, и после нагрева до 400 °С не удается получить темнопольное изображение в свете цементитного рефлекса. Наблюдаются разрывы цементитных пластин (*в*).

Таким образом, полученные данные могут трактоваться как свидетельство дополнительного растворения карбидных частиц при нагреве тонкой фольги деформированного грубопластинчатого перлита. Нагрев до 550 °С вызывает частичное протекание рекристаллизации, и в пределах рекристаллизованных зерен феррита не отмечается карбидных выделений (*д*).

Иная картина наблюдается при нагреве фольги со структурой тонкопластинчатого перлита (рис. 85). Нагрев до температуры 200 °С не вызывает видимых изменений в структуре, а при 400 °С происходит коагуляция цементита. Скоагулированные частицы располагаются вытянутыми рядами вдоль цементитных пластин. В противоположность структуре грубопластинчатого перлита отмечается заметное уменьшение плотности дислокаций. При 550 °С интенсивно развивается процесс рекристаллизации (см. рис. 85).

Интересно сопоставить структурные изменения при нагреве тонких фольг и массивных образцов. На рис. 86 приведены структуры стали после отжига перед деформацией на грубопластинчатый перлит и последующего нагрева массивного образца (образцы диаметром 3 мм) в



Рис. 84. Структура при нагреве деформированного крупнопластинчатого перлита (фольга):

а — исходное состояние; *б* — нагрев до 200 °С.
в — 400 °С; *г, д* — до 550 °С ($\times 25\,000$)

соляной ванне. Как и при нагреве фольги, можно отметить наличие той же закономерности в трансформации структуры, заключающейся в частичном растворении цементитных пластин. При 550 °С отмечается появление рекристаллизованных зерен (см. рис. 86). В соответствии с вариацией межпластиночных расстояний наблюдается значительный разброс в характере структурных изменений по объему образца.

Нагрев до 300 °С массивного образца деформированного тонкопластинчатого перлита не вызывает видимых изменений в структуре. При 400 °С начинается коагуляция карбидной фазы (рис. 87). Как видно из рисунка, местами отмечается начало рекристаллизации. Структура стали после нагрева до 540 °С характеризуется наличием вытянутых рядов сферических частиц цементита и рекристаллизацией.

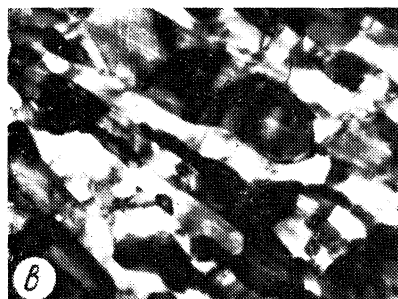
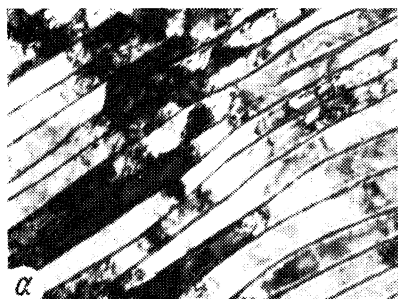


Рис. 85. Структура при нагреве деформированного тонкопластинчатого перлита (фольга):

а — исходное состояние; б — нагрев до 400 °С; в — 550 °С; г — до 600 °С.

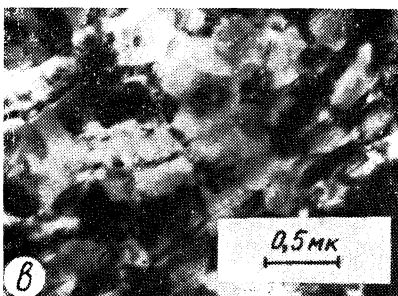
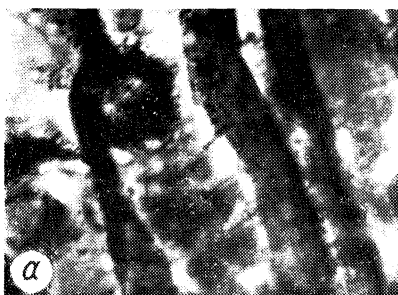


Рис. 86. Структура деформированного грубопластинчатого перлита (массив):

а — нагрев до 300 °С; б — 400 °С; в — до 550 °С ($\times 25\,000$).

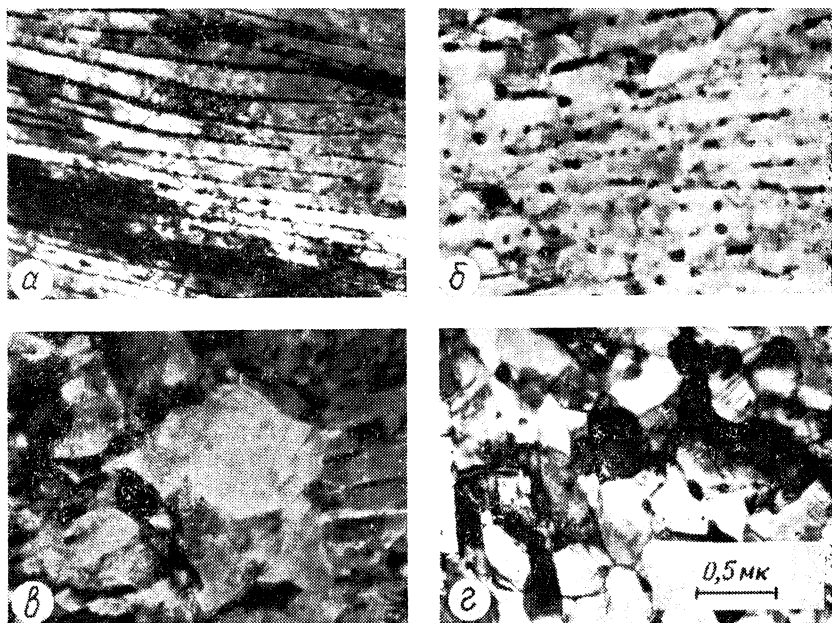


Рис. 87. Структура деформированного тонкопластинчатого перлита (массив): а — нагрев до 400 °С; б, в — 540 °С; г — до 600 °С ($\times 25\,000$)

Таким образом, при нагреве деформированных массивных образцов наблюдаются те же явления, что и в фольге, лишь с некоторым смещением вниз температурного интервала рекристаллизации.

На основании полученных данных можно следующим образом трактовать структурные изменения при нагреве холоднодеформированной перлитной стали. Нагрев до 300 °С вызывает некоторый дополнительный распад цементита в деформированном грубопластинчатом перлите и не приводит к существенным изменениям в карбидной фазе тонкопластинчатого сорбита. Плотность дислокаций заметно уменьшается в малых ферритных промежутках. Не наблюдается карбидных выделений внутри ферритных промежутков, в связи с чем можно сделать вывод, что упрочнение в процессе деформационного старения вызвано не выделением частиц, а перераспределением атомов углерода между насыщенными дислокационными атмосферами у межфазных границ и подвижными дислокациями вдали от границ. При повышении температуры до 400 °С на месте тонких пластин цементита появляются мелкие глобулы. В дальнейшем в обеих структурах имеет место рекристаллизация с поглощением цементита, движущимися большеугловыми границами и последующим выделением глобулярных карбидных частиц. В тонкопластинчатом сорбите, следовательно, процесс коагуляции цементита происходит в два этапа: до и после рекристаллизации.

Результаты эксперимента свидетельствуют о большой поглощающей способности большеугловых границ по отношению к атомам углерода в процессе рекристаллизации деформированной стали.

По-видимому, можно предполагать аналогичную особенность границ ячеистой структуры, формирующейся при пластической деформации стали.

5.7.3. Изменение концентрации углерода в феррите при нагреве холоднодеформированной стали

Количество углерода, связанного с дефектами в феррите после деформации и отпуска, оценивали с помощью дифференциального магнитного метода [384]. На рис. 88 представлены термомагнитные кривые повторного нагрева образцов, предварительно подвергавшихся быстрому электронагреву до различных температур. Как указывалось выше, наблюдаемое при нагреве необратимое снижение намагниченности объясняется переходом атомов железа в парамагнитное состояние вследствие образования дополнительных порций цементита атомами углерода, располагавшимися на дислокациях. Из рис. 88 следует, что интенсивное восстановление цементита наблюдается лишь после предварительных нагревов выше 400°C , что хорошо видно по сближению кривых нагрева и охлаждения образцов в интервале $400\text{--}600^{\circ}\text{C}$. Увеличение скорости предварительного нагрева способствует замедлению процесса очистки ферритной матрицы от «избыточного» углерода. Существенный магнитный эффект, позволяющий судить о наличии атомов углерода на дислокациях, еще наблюдается после предварительного нагрева до

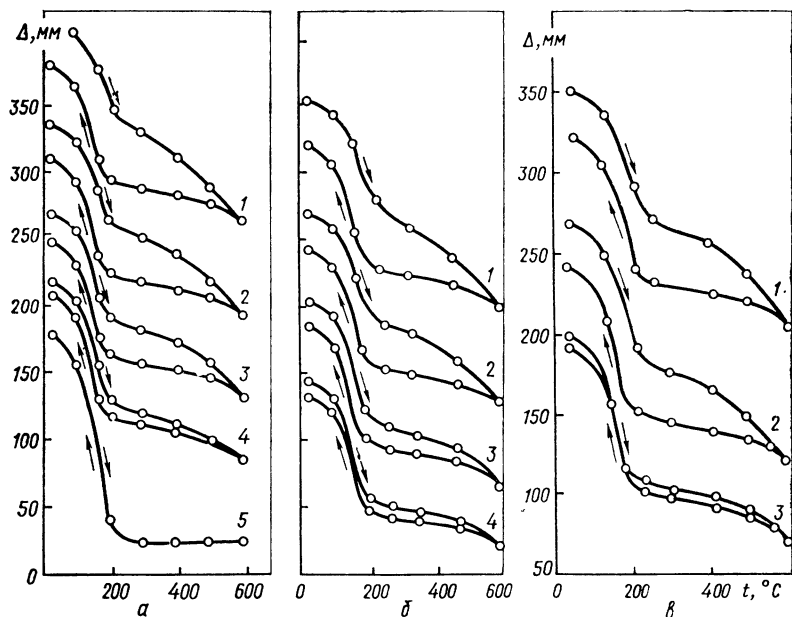


Рис. 88. Термомагнитные кривые после пластической деформации на 80 % и электронагрева со скоростью 500°C (а), нагрев в соляной ванне в течение 30 (б) и 5 мин (в) до температур:

1 — 400°C ; 2 — 500°C ; 3 — 600°C ; 4 — 680°C ; 5 — отжиг при 950°C , 30 мин.

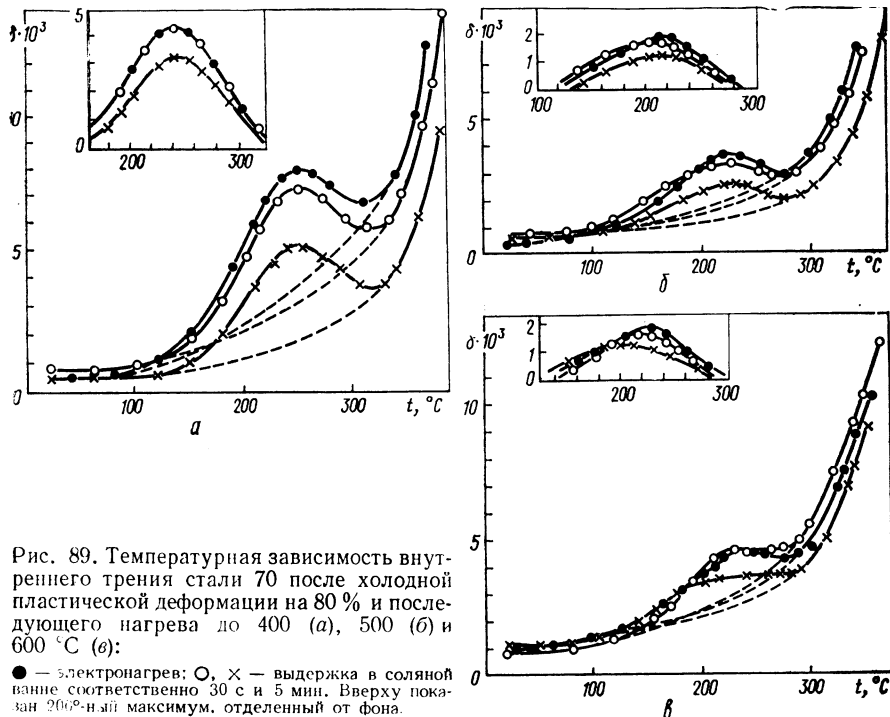


Рис. 89. Температурная зависимость внутреннего трения стали 70 после холодной пластической деформации на 80 % и последующего нагрева до 400 (а), 500 (б) и 600 °С (в):

● — электронагрев; ○, × — выдержка в соляной ванне соответственно 30 с и 5 мин. Вверху показан 200°-ный максимум, отделенный от фона.

600 °С, и даже достижение при быстром нагреве субкритических (680 °С) температур (рис. 88, кривая 4) не приводит к полной обратимости термомагнитной кривой, как в случае отожженного исходного состояния (кривая 5).

Как видно из рис. 88, понижение скорости предварительного нагрева благоприятно влияет на процесс восстановления цементита деформированной стали и приводит к уменьшению соответствующего магнитного эффекта. Например, выдержка в соляной ванне при 600 °С в течение 5 мин оказывается достаточной для получения обратимой магнитной кривой 3. Не исключено, что и в этом случае в ферритной матрице возможно сохранение некоторого количества углерода, связанного с дефектами, однако термомагнитный анализ не может, естественно, дать об этом прямую информацию, поскольку термомагнитные кривые повторного нагрева заведомо обратимы в случае предварительного медленного нагрева образца до более высоких температур.

Качественную информацию о наличии углерода на дислокациях в феррите деформированной стали получали при анализе С—К-пика на кривых температурной зависимости внутреннего трения. На рис. 89 представлена зависимость внутреннего трения от температуры для стали 70 после холодной пластической деформации и электронагрева. При повышении температуры электронагрева высота С—К-пика уменьшается, что можно объяснить уменьшением плотности дислокаций и концентрации углерода на них. Небольшой С—К-пик имеется даже

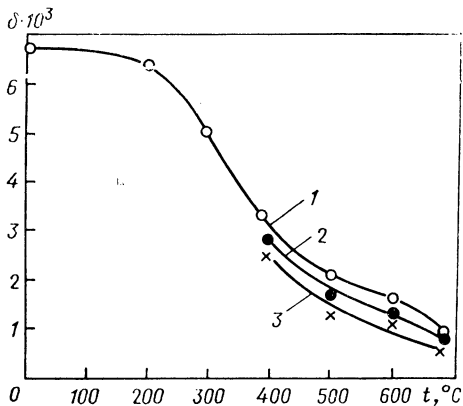


Рис. 90. Зависимость высоты С—К-пика от температуры предварительного нагрева холоднодеформированной стали:

1 — электронагрев; 2, 3 — нагрев в соляной ванне соответственно в течение 30 с и 5 мин

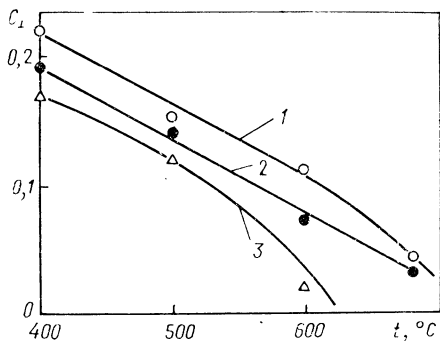


Рис. 91. Количество углерода, связанного дефектами кристаллического строения феррита, в зависимости от температуры нагрева холоднодеформированной стали.

Обозначения см. рис. 90

после электронагрева до субкритических (680 °C) температур. Это означает, что при таком нагреве в структуре все еще есть дислокации, содержащие некоторое количество атомов углерода, что отмечалось и по термомагнитным кривым.

С увеличением времени выдержки (см. рис. 89) высота С—К-пика заметно уменьшается. На рис. 90 показана зависимость пика от температуры предварительного нагрева. Наиболее существенно высота пика изменяется при нагреве до температур ниже 500 °C; при нагреве до более высоких температур высота пика плавно уменьшается. Эти результаты хорошо согласуются с данными исследования процесса скоростного отпуска деформированной стали методом калориметрического анализа. Так, в работе [385] отмечено частичное сохранение скрытой энергии наклепа к моменту начала $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения. Результаты изучения внутреннего трения, полученные в настоящей работе, позволяют связать эту энергию не только с повышенной плотностью дислокаций в матрице, но и с наличием на них некоторого количества углерода. По-видимому, сохранение повышенной плотности дислокаций при нагреве до субкритических температур оказывается возможным именно потому, что атомы углерода, образующие атмосферу вокруг дислокаций, повышают устойчивость дислокационной структуры.

Таким образом, совместное применение магнитного анализа и метода внутреннего трения позволяет проследить ход процесса очистки феррита от атомов углерода в зависимости от температуры и времени нагрева. По рассмотренной выше методике расчета, предложенной В. М. Белоусом, определено количество углерода, сохранившегося в дефектах феррита после предварительного нагрева с различной скоростью и образовавшегося при нагреве в магнитометре цементит.

С повышением скорости нагрева очистка феррита от углерода замедляется (рис. 91). Кривые в области высоких температур расхо-

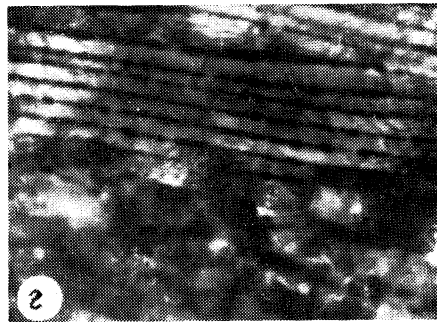
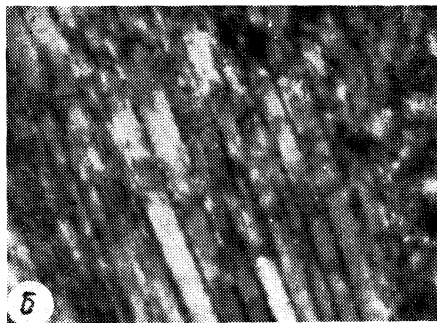


Рис. 92. Структура стали 70 после холодной пластической деформации и нагрева с выдержкой 5 мин до 450 °С (а), 500 °С (б); с выдержкой 30 с до 450 °С (в), 500 °С (г); со скоростью 500 град/с до 550 °С (д), 600 °С (е).

дятся, что свидетельствует о затягивании последних стадий очистки феррита от избыточного углерода.

Изменения, которые претерпевает цементит при пластической деформации, отражаются на его эволюции при последующем нагреве. Цементит в деформированной стали характеризуется повышенной склонностью к коагуляции (рис. 92). В частности, температура начала коагуляции при отпуске деформированной стали с соответствующими скоростями оказывается на 100 °С ниже по сравнению с закаленной (см. § 3.3). Это обстоятельство, по-видимому, частично объясняется высокой

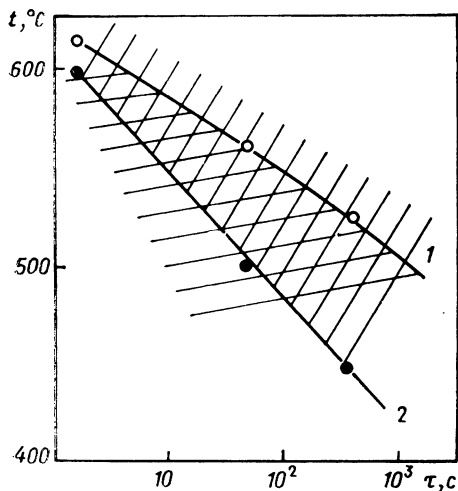


Рис. 93. Зависимость температуры очистки феррита от углерода (1) и начала коагуляции цементита (2) от времени нагрева холоднодеформированной стали.

и восстановления цементита заканчиваются до начала коагуляции карбидной фазы, то, применяя промежуточный отпуск, можно рассчитывать на восстановление пластичности холоднодеформированной стали без существенного снижения прочности. Уменьшение прочности в процессе отпуска при неизменном межпластиночном расстоянии повлияет лишь на слагаемое σ_0 в модифицированном уравнении Холла — Петча, дающее относительно малый вклад в прочность по сравнению с величиной $k\Delta^{-1/2}$ (Δ — расстояние между пластинами цементита). Предположим, что снижение концентрации углерода, образующего атмосферы вокруг дислокаций, до 0,1 мас. % достаточно для успешного продолжения деформации. При наблюдавшемся в процессе деформации распаде цементита в количестве нескольких десятков процентов принятое значение для благоприятной очистки феррита от углерода не выглядит слишком завышенным. Значения температуры очистки феррита, определенные таким образом, нанесены на рис. 93 (кривая 1) и равны соответственно 530 °С, выдержка 5 мин; 560 °С, выдержка 30 с; 610 °С, электроннагрев со скоростью 500 град/с. Кривая 2 отражает зависимость температуры коагуляции карбидных частиц от времени нагрева, по данным электронной микроскопии. Восстановление цементита с очисткой ферритной матрицы от углерода и процесс коагуляции цементита взаимно накладываются, и ни одна из исследованных скоростей нагрева не позволяет разделить температурные интервалы их протекания. Если учесть, что нагрев холоднодеформированной стали к тому же сопровождается процессом графитизации углерода, располагающегося в микротрещинах, то успешное применение промежуточного отпуска для повышения запаса пластичности холоднодеформированной стали кажется еще менее вероятным. Механические испытания по-

степенью дефектности решетки цементита, а также приводящей к распаду цементита концентрацией дислокаций у границ раздела фаз. Процесс восстановления карбидной фазы при нагреве приводит к образованию регулярных «наростов» по длине цементитных пластин, что способствует коагуляции цементита при дальнейшем нагреве.

Вопрос об увеличении ресурса пластичности сильнодеформированной стали путем ее кратковременного промежуточного отпуска привлекает внимание исследователей и технологов [380]. Полученные нами данные позволяют оценить перспективность такой технологической обработки. Если процессы очистки феррита от избыточного углерода

казали, что кратковременный отпуск в исследованном температурном интервале может несколько улучшить пластичность холоднотянутой стальной проволоки без существенного снижения ее прочности, однако при продолжении деформации пластичность заметно снижается.

Можно предположить, что если легировать сталь элементами, уменьшающими связь дислокаций с примесями внедрения (кобальтом, никелем), и этим предотвратить распад цементита при деформации, то возможность восстановления пластичности холоднодеформированной стали будет зависеть только от соотношения между температурными интервалами процессов коагуляции и уменьшения плотности дефектов кристаллического строения. В этом случае кратковременный промежуточный отпуск, по-видимому, действительно окажет благоприятное влияние на структуру холоднодеформированной стали.

ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ЭФФЕКТА РАСПАДА ЦЕМЕНТИТА

Переход углерода в дефекты кристаллического строения феррита при частичном распаде цементита, естественно, должен сказываться на механических свойствах холоднодеформированной стали. Ниже рассмотрены возможные пути применения эффекта распада цементита.

6.1. ОПТИМАЛЬНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ С ЦЕЛЮ УЛУЧШЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХОЛОДНОДЕФОРМИРОВАННОЙ СТАЛИ

Как указывалось в гл. 5, основным структурным фактором, определяющим прочность холоднодеформированной стали, является межпластиночное расстояние Δ , изменяющееся при волочении пропорционально изменению диаметра проволоки. Предел диспергирования структуры стали волочением определяется ресурсом пластичности, зависящим в свою очередь от состояния двух фаз — феррита и цементита. Проанализируем факторы, влияющие на возможность получения больших степеней деформации при сохранении достаточной пластичности.

1. *Нейтрализация блокирующего влияния примесных атомов внедрения на скольжение дислокаций.* Низкое содержание примесей внедрения, достигаемое применением чистых шихтовых материалов и специальных способов выплавки, благоприятно сказывается на пластичности [386]. Другим перспективным путем повышения пластичности представляется легирование феррита элементами, уменьшающими энергетическую связь дислокаций с примесями внедрения. Из табл. 4.1.1 следует, что легирование кобальтом, никелем, медью (до 0,5 %), ванадием, ниобием, титаном (в малых дозах) должно рассматриваться как благоприятное для пластичности холоднодеформированной стали.

2. *Уменьшение «трения» решетки при перемещении дислокаций, определяемого напряжением Пайерлса и пересечением дислокаций, расположенных в других плоскостях скольжения.* По данным [145, 210], никель заметно уменьшает, а кремний и ванадий повышают напряжение Пайерлса. Поскольку волочение обычно осуществляется при температурах выше комнатной, этот фактор вряд ли может считаться существенно влияющим на пластичность холоднодеформированной стали. Увеличение длины свободного пробега дислокаций может быть достигнуто благодаря образованию ячеистой структуры вместо хаоти-

ческого распределения дислокаций. Это требование удовлетворяется при холодном волочении перлитной стали. Дислокации располагаются в основном у границ раздела феррит — цементит, в то время как для пространства внутри ферритных промежутков характерна сравнительно малая плотность дислокаций. В сочетании с текстурой $(110)_\alpha$ и ориентацией цементитных пластин вдоль оси волочения это обстоятельство, по-видимому, объясняет повышение пластичности при волочении стали со структурой пластинчатого сорбита.

3. *Обеспечение низкого уровня микроискажений кристаллической решетки.* Скопления дислокаций вызывают значительное локальное повышение напряжений, приводящее к раскрытию субмикротрещин. Образование микротрещин при холодной пластической деформации железа и стали, условия их залечивания, их влияние на пластичность холодноотянутой стальной проволоки подробно рассмотрены нами в монографии [330]. Здесь лишь укажем, что легирование влияет на уровень микроискажений, и для оценки этого влияния можно в первом приближении воспользоваться данными для деформированного железа. В. М. Голубков и др. [387] показали, что ванадий, кобальт и молибден снижают искажения 2-го рода.

4. *Деформируемость цементита, определяющая степень совместности деформации феррита и цементита.* В стали со структурой грубопластинчатого перлита плотность дислокаций в цементите, по данным [342], достигает 10^{10} см^{-2} при деформации 90 %, т. е. при плотности дислокаций в феррите порядка $10^{11}—10^{12} \text{ см}^{-2}$. Степень участия цементита в пластической деформации существенно увеличивается при переходе к тонкопластинчатому сорбиту, однако прямые измерения плотности дислокаций в карбидной фазе методом электронной микроскопии становятся невозможными из-за высокой дисперсности структуры. Для нас в данном случае качественно важен результат исследования влияния легирования на деформируемость цементита, полученный на грубопластинчатом перлите. Иноуэ и др. [342] показали, что графитообразующие элементы повышают, а карбидообразующие снижают плотность дислокаций в цементите деформированной стали.

5. *Предотвращение или уменьшение степени распада цементита при пластической деформации стали.* Результаты исследований, изложенные в гл. 5, позволяют предложить критерий деформационной стабильности карбидной фазы, заключающийся в том, что теплота растворения карбида в α -железе должна превышать энтальпию связи атомов углерода с дислокационными скоплениями в феррите.

На основании сказанного выше можно полагать, что легирование никелем, кобальтом, медью должно благоприятно сказываться на ресурсе пластичности холоднодеформированной перлитной стали, поскольку эти элементы уменьшают энтальпию связи дислокаций с примесями внедрения и повышают пластичность цементита. Кобальт (и, по-видимому, никель) снижает уровень микроискажений кристаллической решетки; кобальт и никель уменьшают степень распада цементита при пластической деформации.

Применение кобальта в сталепроволочной промышленности хорошо известно (см., например, [388]). Результаты исследования влияния

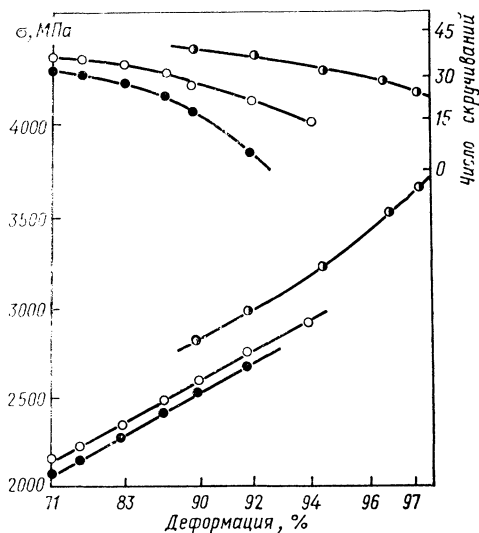


Рис. 94. Механические свойства холоднотянутой проволоки из стали:

● — 1 % С; ○ — 1 % С, 4 % Со; ◐ — 1 % С, 7 % Со, 1 % Ni. Термообработка перед волочением — патентирование.

никеля на распад цементита позволяют предположить, что легирование никелем будет более эффективным для повышения ресурса пластичности высокопрочной проволоки. С учетом противоположного влияния кобальта и никеля на кинетику распада переохлажденного аустенита (кобальт ускоряет, а никель замедляет $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение) была разработана кобальтоникелевая сталь [389]. На рис. 94 показано влияние степени деформации на прочность и пластичность проволоки из стали с 1,0 % С, а также стали с тем же содержанием углерода, легированной 4 % Со, 7 % Со и 1 % Ni. Числа скручиваний, характеризующие пластичность канатной проволоки, и допустимое суммарное обжатие заметно повышаются при легировании никелем. Циклическая прочность холоднотянутой проволоки из кобальтоникелевой стали также существенно превышает свойства проволоки, изготовленной из обычно применяемых в промышленности сталей, о чем свидетельствует диаграмма усталости проволоки (рис. 95) из трех сталей: БП-11 (1,05 % С), БП-11Ш (1,04 % С) и ЗИ-100Ш (0,99 % С, 6,0 % Со, 1 % Ni).

Другой путь повышения устойчивости цементита к распаду заключается в легировании стали элементами, повышающими силы связи Me — С в решетке цементита. Как следует из гл. 5, наиболее удачным в этом отношении оказывается легирование ванадием. Однако ванадий, повышая твердость цементита, должен ухудшать его деформируемость и соответственно снижать пластичность, что ограничивает перспективу применения ванадиевой стали для получения высокопрочной проволоки. Интересная возможность в этой связи обнаруживает-

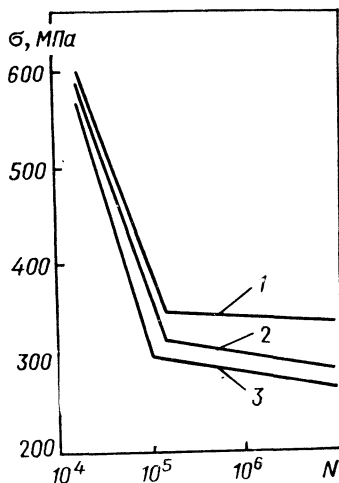


Рис. 95. Циклическая прочность холоднотянутой проволоки 1,03 мм из сталей ЗИ-100 Ш (1), БП-11Ш (2) и БП-11 (3).

Механические свойства (σ , МПа; число перегибов; число скручиваний): БП-11 — 2760; 12; 33; БП-11 Ш — 2620; 15; 34; ЗИ-100 Ш — 2900; 10; 40

ся при использовании результатов работ Хоникомба [390, 391], показавшего, что в низкоуглеродистых сталях, легированных ванадием, молибденом, хромом при соотношении $Me-C$, соответствующем стехиометрии специального карбида, может быть реализован распад переохлажденного аустенита с образованием структуры пластинчатого сорбита с толщиной пластинок карбида (например, V_4C_3) порядка 100 Å. Стали с такой структурой применил для получения высокопрочной проволоки А. Г. Рахштадт.

6.2. РАСПАД ЦЕМЕНТИТА И ПРЕДЕЛ УПРУГОСТИ ХОЛОДНОДЕФОРМИРОВАННОЙ СТАЛИ

Сопrotивление микропластической деформации является важнейшей характеристикой ряда изделий, при изготовлении которых применяется холодная пластическая деформация с последующим низкотемпературным отпуском (пружины, арматура для предварительно напряженного железобетона и др.). Однако связь предела упругости с процессами, происходящими при пластической деформации и отпуске, изучена недостаточно. В частности, отсутствуют физически обоснованные рекомендации по выбору оптимальной марки стали и степени пластической деформации.

Данные о влиянии содержания углерода и суммарного обжата на предел упругости холоднодеформированной стали позволяют сформировать представления о физических факторах, определяющих значение этой характеристики [392]. Как следует из табл. 6.2.1, и предел упругости, и предел прочности повышаются с увеличением содержания углерода и степени пластической деформации. Деформационное старение при 250 и 320 °C резко повышает предел упругости, чем предел прочности, а соотношение $\sigma_{0,05}/\sigma_b$ зависит от способа упрочнения. При повышении прочности благодаря увеличению содержания углерода указанное соотношение уменьшается, в то время как при росте деформации оно либо не меняется, либо несколько увеличивается. Обнаруженная тенденция наиболее явно просматривается при сравнении равнопрочных образцов. В данном исследовании равную прочность (1680—1700 МПа) имела проволока из стали У9, протянутая с деформацией 50 %, и из стали 50 с $Q = 83,5$ %. Согласно данным табл. 6.2.1, при равном σ_b проволока из стали 50 имеет более высокий предел упругости, повышенный прирост его при 250 °C и менее интенсивное разупрочнение при 320 °C. Повышенный предел упругости низкоуглеродистой стали обуславливает более высокую релаксационную стойкость и циклическую прочность, что позволяет рекомендовать ее для изготовления пружинных изделий и проволочной арматуры, а также больших суммарных обжатий.

Для объяснения полученного результата исследовали напряженное состояние холоднодеформированной стали в зависимости от содержания углерода и пластической деформации. Увеличение предела упругости при отпуске холоднодеформированной стали обычно связывают со снятием остаточных напряжений 1-го рода и протеканием процесса полигонизации, т. е. с изменением микронапряжений 2-го рода (см.,

Т а б л и ц а 6.2.1. Влияние суммарной деформации и содержания углерода в стали на предел прочности, предел упругости и их изменение при отпуске (МПа)

С, %	Q, %	Холоднотянутое состояние	После отпуска при 250 °С, 30 мин	После отпуска при 320 °С, 30 мин
0,9	50	1700±10	1775±10	1710±10
		1025±20 *	1455±15 *	1280±20 *
	75	1965±5	2030±5	1940±5
		1210±25	1710±30	1430±10
	83,5	2255±10	2225±10	2140±5
		1480±15	1935±15	1715±25
0,5	50	1230±15	1315±5	1265±10
		640±5	1035±25	990±25
	75	1380±5	1470±15	1425±10
		750±15	1225±20	1160±25
	83,5	1680±15	1715±15	1635±5
		1065±25 *	1525±20 *	1400±30 *
0,1	50	805±10	830±5	810±5
		545±15	630±20	605±5
	75	895±5	920±10	880±10
		660±25	795±20	700±20
	83,5	935±15	975±10	960±10
		755±15	845±20	840±20

Примечание. 1. Представлены средние величины 40 испытаний. 2. В числителе приведено временное сопротивление разрыву, в знаменателе — предел упругости $\sigma_{0,05}$.

* Пределы упругости для вариантов с одинаковой прочностью в холоднотянутом состоянии.

Т а б л и ц а 6.2.2. Напряжения 2-го рода в холоднодеформированной и отпущенной стали

Марка стали	Холоднодеформированное состояние			После отпуска при 250 °С, 30 мин		
	σ_B , МПа	$\sigma_{0,05}$, МПа	$\Delta a/a \cdot 10^3$	σ_B , МПа	$\sigma_{0,05}$, МПа	$\Delta a/a \cdot 10^3$
У9	2600 *	1520	1,9	2650	2000	1,4
У9	3500	2100	2,5	3300	2500 *	2,1
50	2700 *	1620	3,1	2800	2520 *	3,3

* Варианты с равными значениями σ_B или $\sigma_{0,05}$

например, [393, 394]). Однако измерения остаточного относительного удлинения после нагрева холоднотянутых образцов, позволяющие качественно судить о величине напряжений 1-го рода, дали идентичные результаты для равнопрочных образцов из сталей 50 и 49 [392].

Исследование напряжений 2-го рода после холодной пластической деформации и отпуска сталей 50 и У9, обработанных на равный предел прочности или упругости, не выявило сколько-нибудь надежной корреляции между значениями $\sigma_{0,05}$ и $\Delta a/a$ (табл. 6.2.2).

Полученные данные свидетельствуют о том, что значение предела

упругости стали, подвергнутой холодной пластической деформации и последующему отпуску, нельзя объяснить с помощью общепринятых характеристик напряженного состояния.

В описанных ниже экспериментах исследовали возможную связь предела упругости с характеристиками дислокационной структуры и межфазными напряжениями, возникающими вследствие нерелаксированной прерывности пластической деформации на границе феррита и цементитных частиц.

Для фиксации изменений в дислокационной структуре был применен метод калориметрии, дающий интегральную информацию о плотности дефектов кристаллического строения и позволяющий оценить

$$dQ/dt \cdot 10^{-2}, \text{ кал/г} \cdot \text{мин}$$

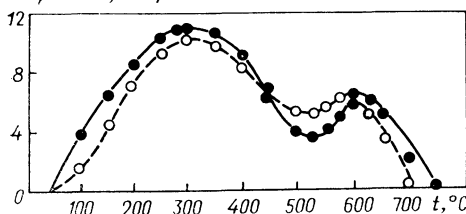
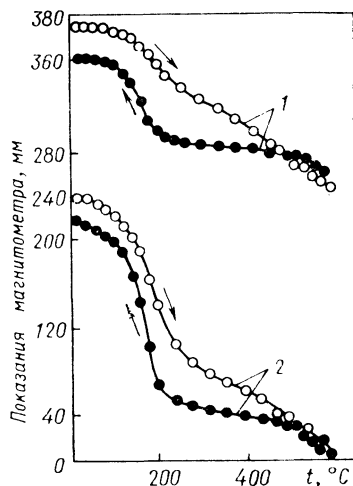


Рис. 96. Калориметрические кривые для равнопрочных образцов из холоднодеформированных сталей 50 (○) и У9 (●).

Рис. 97. Термомагнитные кривые для равнопрочных образцов из холоднодеформированных сталей:

1 — сталь 50; 2 — сталь У9; ○ — нагрев; ● — охлаждение



термическую стабильность структуры, созданной предварительной пластической деформацией. На рис. 96 приведены калориметрические кривые для равнопрочных холоднодеформированных образцов из сталей 50 и У9. Первый максимум на кривых соответствует процессам возврата и полигонизации в α -фазе, второй является тепловым эффектом рекристаллизации. Для стали 50 суммарный тепловой эффект равен 8,57 кал/г, для стали У9 — 9,46 кал/г. Из рис. 96 следует, что дислокационная структура стали У9 менее устойчива к нагреву по сравнению с таковой стали 50, что выражается в более раннем и полном завершении предкристаллизационных процессов. Согласно имеющимся данным о взаимосвязи полигонизационных и рекристаллизационных процессов [394], более полное завершение полигонизации в стали У9А смещает в сторону повышенных температур процесс рекристаллизации.

Т а б л и ц а 6.2.3. Количество углерода в дислокациях феррита (мас. %)

Марка стали	Холоднодеформированное состояние	Отпуск при 330 °С, 15 мин	Отпуск при 350 °С, 15 мин
У9	0,14	0,13	0,13
50	0,23	0,22	0,21

Известно, что термическая стабильность дислокаций повышается при блокировании их атмосферами примесных атомов. Согласно результатам, изложенным выше, атомами углерода при распаде цементита насыщаются дислокационные скопления у межфазной границы. Нагрев холоднодеформированной стали должен приводить к перераспределению углерода в феррите и более равномерному блокированию дислокаций в ферритном промежутке перлита. В этой связи представляло интерес сравнить степень распада цементита в исследуемых сталях с характером калориметрических кривых и значениями предела упругости.

Распад цементита исследовали дифференциальным магнитометрическим методом. По величине необратимого снижения намагниченности в интервале 350—550 °С был рассчитан эффект распада. Кривые на рис. 97 для равнопрочных образцов из сталей У9 и 50 свидетельствуют о более интенсивном распаде цементита в стали 50, что может быть объяснено значительно большей степенью деформации. Рассчитанное по термомагнитным кривым количество углерода, связанного с дислокациями (табл. 6.2.3), позволяет объяснить наблюдаемую при калориметрическом исследовании повышенную термическую стабильность дислокационной структуры в стали 50 сохранением повышенной плотности дислокаций, стабилизированных атмосферами атомов углерода.

В пользу такой трактовки калориметрических кривых свидетельствует также, что при нагреве деформированного грубозернистого перлита, пластическая деформация которого не приводит к сколько-нибудь существенному распаду цементита [351], предкристаллизационный максимум расположен при более низких температурах [395], совпадающих с температурным интервалом для чистого железа [396].

Таким образом, на основании данных калориметрического и термомагнитного анализа можно сделать вывод, что более высокий предел упругости отпущенной холоднодеформированной стали 50 по сравнению с пределом упругости равнопрочной стали У9 объясняется повышенной термической стабильностью дислокационной структуры, обусловленной большей степенью распада цементита и соответственно более эффективным блокированием дислокаций атомами углерода. Наряду с эффектом блокирования представляется возможным также вклад действующих обратных напряжений, возникающих на межфазной границе при пластической деформации стали.

Межфазные напряжения и их связь с механическими свойствами впервые рассмотрены в теории Фишера, Харта и Прая [315].

Краткий анализ последующих работ дан в § 5.1. Наличие двух значений коэффициента n в уравнении Людвига — Холломоны $\sigma = k\epsilon^n$ объясняется вкладом обратных напряжений в деформационное упрочнение при деформации растяжением [317]. По данным [316], обратные напряжения достигают предельных значений $G/100$ (G — модуль сдвига) при $\delta = 7 \div 8$ %, согласно [317], — при $\delta = 4 \div 5$ %. В дальнейшем напряжение, действующее на частицы цементита, становится равным напряжению течения или разрушения частиц, что сопровождается релаксацией межфазных напряжений.

Смещение линий на рентгенограммах деформированного прокаткой

пластинчатого перлита, обнаруженное Иноуэ и др. [344] и аналогичное исследованному в работе [316], свидетельствует о том, что пластинчатый цементит при прокатке стали испытывает некоторую равномерную упругую деформацию. Таким образом, межфазные напряжения, возникающие как результат нерелаксированной прерывности деформации на границе феррит — цементит, существуют независимо от формы карбидных частиц.

Приведенные выше литературные данные позволили предположить, что обратные напряжения от дислокаций, заторможенных в процессе деформации волочением на межфазной границе, должны понижать сопротивление микропластической деформации холоднодеформированной и отпущенной стали вследствие того, что схема напряженного состояния, а значит, и некоторые из плоскостей и направлений скольжения при испытаниях на растяжение (или кручение) не идентичны таковым при волочении. Как отмечалось, предельные значения обратных напряжений контролируются процессами релаксации, обусловленными пластическим течением в цементите.

Таким образом, уровень межфазных напряжений в холодноотянутых образцах из сталей 50 и У9 должен различаться из-за разной исходной толщины цементитных пластин и связанной с этим их различной деформируемости. В холоднодеформированном состоянии наличие подвижных дислокаций вуалирует влияние обратных напряжений на предел упругости. Отпуск холоднодеформированной стали проявляет их влияние, заключающееся в понижении напряжения, необходимого для разблокировки дислокаций от примесных атмосфер.

Для проверки указанного предположения анализировали деформационное упрочнение исследуемых сталей. На рис. 98 представлены кривые деформационного упрочнения при растяжении сталей 50 и У9 в двойных логарифмических координатах. Наличие «двойного n » на кривых свидетельствует о существовании обратных напряжений в деформированном пластинчатом перлите.

В отожженной стали У9 коэффициент деформационного упрочнения на первом участке повышен по сравнению с таковым патентированной стали, что подтверждает предположенную выше зависимость обратных напряжений от толщины цементитных пластин. В соответствии с этой закономерностью на кривой деформационного упрочнения патентированной стали 50 два участка с разным значением n практически не различаются, в то время как для патентированной стали У9 изменение n имеет место. Данный эксперимент подтверждает представление о том,

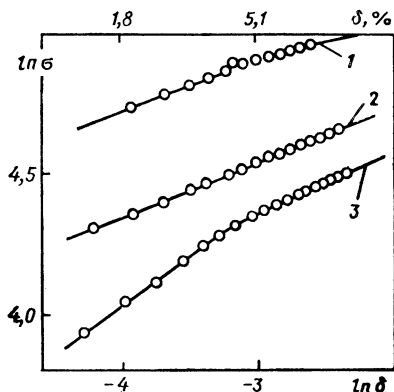


Рис. 98. Кривые деформационного упрочнения при растяжении образцов из сталей У9 (1 — патентирование), 50 (2 — патентирование) и У9 (3 — отжиг).

что с увеличением содержания углерода повышается уровень обратных напряжений, возникающих при пластической деформации патентованной стали.

Таким образом, блокирование дислокаций атомами углерода и межфазные напряжения наряду с параметрами микроструктуры (межпластиночное расстояние в перлите, плотность дислокаций) определяют значение предела упругости холоднодеформированной стали. Полученные данные позволяют обосновать следующие рекомендации для повышения предела упругости стальных изделий, изготавливаемых с применением холодной пластической деформации и последующего отпуска: 1) повышение плотности дислокаций (увеличение степени пластической деформации); 2) уменьшение межпластиночного расстояния в перлите (измельчающая структура исходная термообработка и увеличение степени пластической деформации); 3) уменьшение толщины цементитных пластин и улучшение деформируемости цементита (пониженное содержание углерода, увеличение степени пластической деформации, оптимальное легирование); 4) интенсификация распада цементита (увеличение степени деформации и оптимальное легирование).

6.3. РАСПАД ЦЕМЕНТИТА ПРИ ИСПЫТАНИЯХ СТАЛИ НА ДЛИТЕЛЬНУЮ ПРОЧНОСТЬ И ОПТИМАЛЬНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ

Представления о распаде цементита при пластической деформации стали применены в [397] для анализа ползучести стали при повышенных температурах. Было установлено, что характеристики длительной прочности существенно улучшаются при замене стали 12ХГНМ сталью 12ХГНМФ (рис. 99). Выбранные температуры испытаний (350 и 460 °С) являются рабочими температурами стенок корпусов аппаратов высокого давления, применяемых в химической и нефтехимической промышленности.

В качестве рабочей гипотезы рассматривалось влияние легирующих элементов на распад карбидной фазы в стали после испытаний на длительную прочность. Исследование проводили на образцах сталей 12ХГНМ (0,12 % С; 0,3 % Si; 0,8 % Mn; 0,5 % Cr; 0,5 % Mo; 0,8 % Ni) и 12ХГНМФ (то же + 0,14 % V), а также сталей, выплавленных на основе чистого железа и содержащих 0,15—0,17 % С и один из легирующих элементов (Cr, Mn, Ni, Si, Mo, V, Nb). В качестве исходной термообработки применяли нормализацию с 920 °С (15 мин) с последующим отпуском при 680 °С (15 мин), обычную для указанных выше изделий.

Для привлечения представлений о распаде цементита к анализу структурных изменений при ползучести необходимо было предварительно убедиться в том, что приведенное ранее термодинамическое обоснование распада сохраняется при повышенных температурах деформации. Термомагнитным методом изучалось влияние температуры деформации на степень распада цементита в стали 70 [397]. Полученные данные свидетельствовали о том, что лишь деформация при температуре выше 400 °С уменьшает степень распада цементита по сравнению с холодным волочением. Этот, на первый взгляд, неожиданный результат

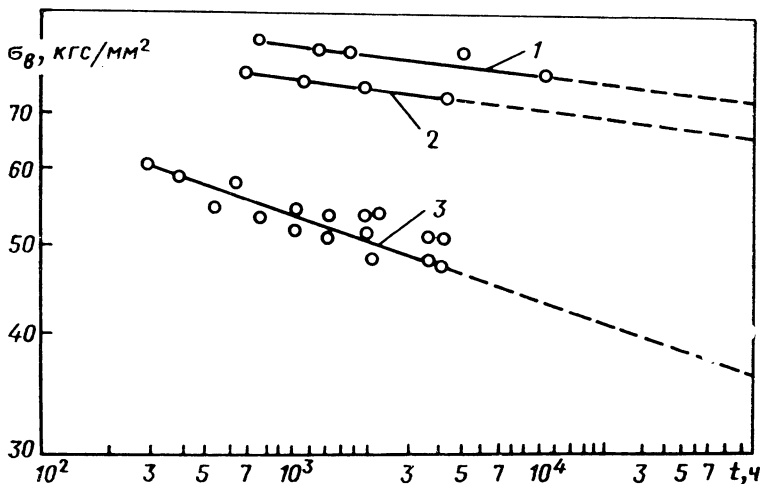


Рис. 99. Длительная прочность сталей 12ХГНМФ (1) и 12ХГНМ (2, 3) при 350 (1, 2) и 460 °C (3).

согласуется с обсуждавшимися ранее данными о температурах конденсации T_k атмосфер из атомов примесей внедрения на дислокациях в α -железе. При температурах ниже T_k атмосферы на дислокациях должны быть насыщены, т. е. термодинамические условия распада цемента сохраняются, а при температурах выше T_k связь дислокаций с примесями внедрения ослабевает, в связи с чем эффект распада цемента должен уменьшаться.

На основании изложенного термомагнитный метод был применен для исследования структурных изменений в сталях 12ХГНМ и 12ХНГМ после испытаний на длительную прочность. На рис. 100 представлены термомагнитные кривые. Поскольку намагниченность насыщения не является структурно чувствительной характеристикой, необратимость магнитограммы для стали 12ХГНМ, подвергавшейся нагружению при 350 °C, указывает на изменение фазового состава в процессе предшествующей деформации.

Согласно обсуждавшейся выше трактовке термомагнитных кривых, обоснованность которой была подтверждена ЯГР исследованиями, необратимое снижение намагниченности при нагреве деформированной стали вызвано восстановлением распавшегося при деформации цемента. Таким образом, данные рис. 100 свидетельствуют о частичном распаде карбидной фазы в стали 12ХГНМ в процессе испытаний на длительную прочность при 350 °C. Легирование ванадием стабилизирует карбидную фазу. К такому же эффекту приводит повышение температуры деформации до 460 °C (см. рис. 100).

Аналогичные результаты получены при испытаниях модельных монолегированных сплавов. Испытания на длительную прочность в данном случае имитировали нагружением в течение 8 ч на площадке текучести при 350 °C. На рис. 101 приведены магнитограммы сплавов, содержащих 0,15—0,17 % С и легированных Cr, Mo, Ni, Si, Nb, V.

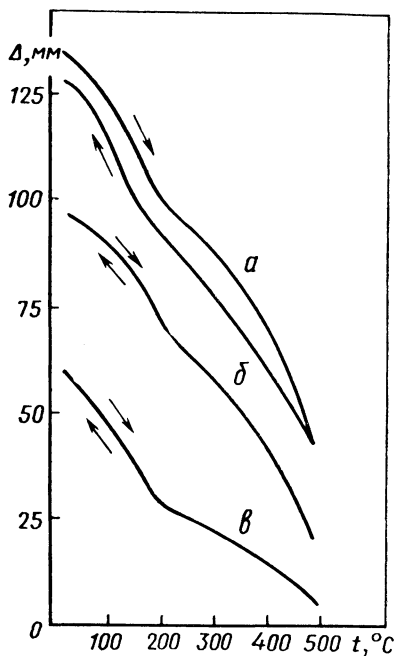


Рис. 100. Термомагнитные кривые сталей 12ХГНМ (а, б) и 12ХГНМФ (в) после нагружения при 350 (а, б) и 460 °С (в):

а — $\sigma = 760$ МПа, $\tau = 3593$ ч; б — $\sigma = 840$ МПа, $\tau = 746$ ч; в — $\sigma = 580$ МПа, $\tau = 381$ ч

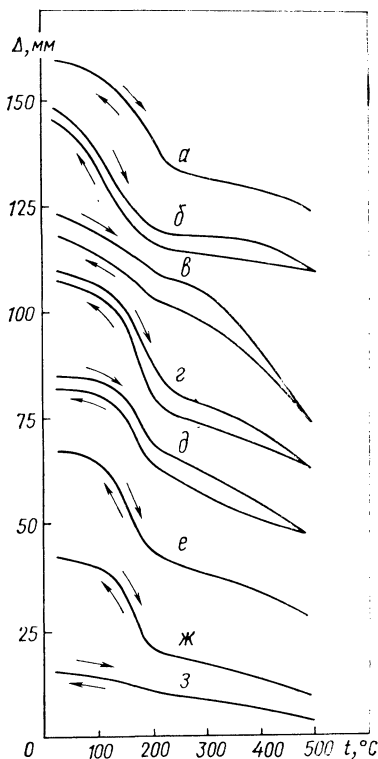


Рис. 101. Термомагнитные кривые стали с 0,15 % С (а) после отжига и сталей с 0,15 — 0,17 % С, легированных 0,5 % Cr (б), 0,5 % Mo (в), 0,8 % Ni (г), 0,5 % Si (д), 0,15 % Nb (е), 0,15 % V (ж); 0,5 % V (з), после нагружения при 350 °С.

Лишь сплавы, содержащие ванадий и ниобий, характеризуются обратимым характером изменения намагниченности с температурой, и это означает, что предшествующая пластическая деформация не изменила фазовый состав этих сплавов.

Оптическая металлография выявила следующее отличие сталей 12ХГНМ и 12ХГНМ после одинаковой исходной обработки (нормализация 920 °С; отпуск 680 °С, 15 мин). Если структура стали 12ХГНМ характеризуется наличием крупных перлитных колоний, неравномерно распределенных по поверхности шлифа с достаточно четко различающимися цементитными пластинами, то в стали 12ХГНМФ аналогичное исследование выявляет наличие большого количества мелких участков повышенной травимости, равномерно распределенных по шлифу. Цементит в таких участках не разрешается. Электронномикроскопическое исследование показало, что перлитные колонии стали 12ХГНМ образованы пластинчатым цементитом (рис. 102), в то время как в об-

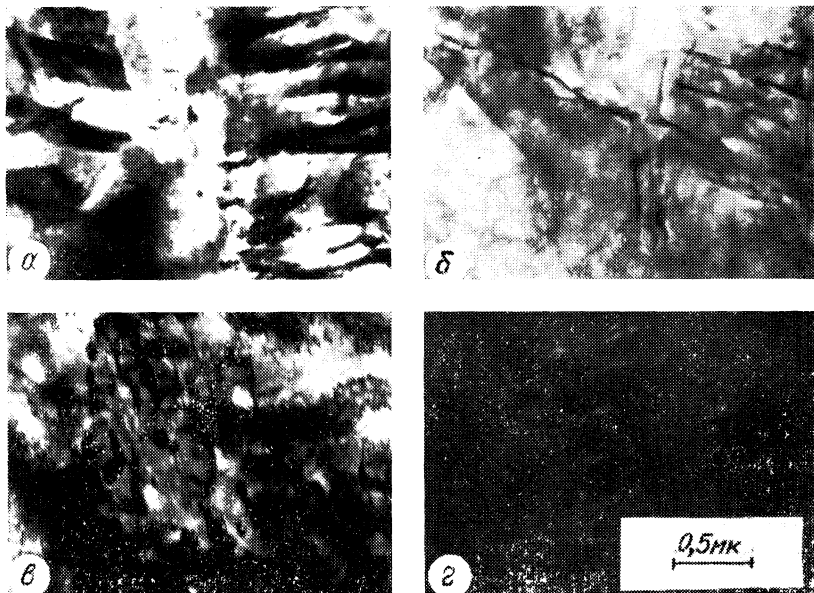


Рис. 102. Структура стали 12ХГНМ:

а — после исходной термообработки (нормализация 920 °С, 15 мин; отпуск 680 °С, 15 мин); б — нагружения при 350 °С ($\sigma = 780$ МПа, $\tau = 708$ ч); в — то же, темнопольное изображение в свете рефлекса цементита (001)_h; г — нагружения при 460 °С ($\sigma = 520$ МПа, $\tau = 1868$ ч)

разцах из стали с ванадием пластинчатый характер цементита выражен в меньшей степени (рис. 103). Наряду с карбидами цементитного типа в структуре стали 12ХГНМФ отмечается наличие мелких глобулярных выделений карбида ванадия (см. рис. 103).

Структурные исследования образцов, выдержанных под нагрузкой при температурах 350 и 460 °С, свидетельствуют о том, что с цементитом стали 12ХГНМ происходят значительные изменения. Нагружение при 350 °С способствует развитию фрагментации цементитных пластин (см. рис. 102). Увеличение температуры испытаний до 460 °С вызывает коагуляцию и укрупнение частиц цементита. Структура стали 12ХГНМФ после испытаний при 350 °С характеризуется высокой плотностью дислокаций и наличием мелких карбидных частиц. Не обнаружена сколько-нибудь заметная тенденция к укрупнению карбидных частиц в стали 12ХГНМФ при повышении температуры испытаний до 460 °С.

Из сравнения цементитных эффектов на магнитограммах стали 12ХГНМ и 12ХГНМФ (см. рис. 100) и нелегированной стали с близким содержанием углерода (см. рис. 101) следует, что углерод в исследуемых сталях в основном связан в карбид цементитного типа. Лишь повышение содержания ванадия до 0,5 % существенно уменьшает количество цементита (см. рис. 101). Превалирующее присутствие карбида ванадия VC в низкоуглеродистых CrMoV-сталях отмечается в ли-

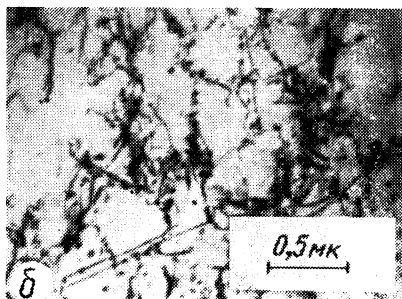


Рис. 103. Структура стали 12ХГНМФ после исходной термообработки.

Показаны два участка с различным типом карбидов: цементитного типа (а) и карбидов VC (б).

температуре при повышенном содержании ванадия (0,3—0,7 % V) и длительных (2—7 ч) выдержках при 700 °С [398]. При содержании 0,1 % V медленное охлаждение от высоких температур фиксирует около 50 % ванадия в твердом растворе [399].

Как показано в гл. 5, легирующие элементы могут влиять на «деформационную» стабильность цементита, изменяя энергию связи атомов углерода с дислокациями в феррите и теплоту растворения цементита. Учитывая приведенные выше данные о влиянии легирования на распад цементита при холодной пластической деформации, можно следующим образом интерпретировать полученные результаты. Никель при содержании до 1 % не повышает сколько-нибудь эффективно «деформационную» устойчивость цементита, а хром, марганец, молибден, мало влияя на эффект распада, в то же время увеличивают температуру конденсации атмосфер. Поэтому пластическая деформация стали 12ХГНМ при 350 °С вызывает распад карбидных частиц. Температура испытаний 460 °С находится, по-видимому, выше T_k для данной стали, вследствие чего карбидная фаза при этой температуре устойчива к распаду. Легирование ванадием уменьшает энергию связи атомов углерода с дислокациями, понижает температуру конденсации и усиливает межатомную связь в цементите. Поэтому деформация стали 12ХГНМФ при 350 °С не вызывает изменений фазового состава. Отметим, что ванадий также наиболее эффективно препятствует распаду цементита при холодной прокатке. Данные термоманитного анализа (см. рис. 101) свидетельствуют о столь же благоприятном влиянии ниобия.

В исследованных сталях наряду с цементитом и карбидом могут присутствовать в незначительном количестве другие немагнитные специальные карбиды (например, Me_2C , $Me_{23}C_6$ [398]), информацию о поведении которых нельзя получить магнитным методом. Однако энергия диссоциации карбидов Mo_2C , $Cr_{23}C_6$, согласно [215], такова, что пластическая деформация неизбежно вызовет их распад, в то время как карбид VC в α -железе, по тем же данным, должен оставаться стабильным в присутствии дислокаций.

Распад карбидных частиц является мощным разупрочняющим фактором. Согласно предложенной Анселлом и Уиртманом теории ползу-

части сплавов, упрочненных дисперсными частицами, процессом, контролирующим скорость ползучести при высоких напряжениях, является поперечное скольжение дислокационных петель [400]. Из уравнения для скорости установившейся ползучести $\dot{\gamma}_y = \frac{6\tau^4 D_s \lambda^2}{\alpha G^3 k T}$

следует, что увеличение межчастичного расстояния λ ускоряет ползучесть. Теория Анселла и Уиртмана предполагает отсутствие каких-либо изменений в частицах второй фазы. Выполненное в настоящей работе исследование позволяет указать на наличие двух различных по природе эффектов, влияющих на длительную прочность стали в условиях высоких напряжений и низких температур. Если температура испытаний находится ниже температуры конденсации атмосфер, то длительная прочность в значительной мере определяется растворением карбидной фазы, увеличивающим λ . При температурах выше T_k существенную роль играет коалесценция карбидных частиц. Ванадий благоприятно влияет на структуру стали в обеих температурных областях, повышая деформационную стабильность карбидных частиц ниже T_k и препятствуя их укрупнению при увеличении температуры. Полученные результаты позволяют предположить, что не менее перспективным для этой цели является легирование ниобием.

Таким образом, исходя из представлений деформационной стабильности карбидной фазы можно предложить физическое обоснование легирования сталей, эксплуатируемых в условиях длительного нагружения.

1. Вонсовский С. В. Магнетизм.— М. : Наука, 1971.— 1032 с.
2. Фридель Ж. Переходные металлы: Электронная структура d -зоны // Физика металлов/ Под ред. Дж. Займана.— М. : Мир, 1972.— Ч. 1.— С. 373—461.
3. Campbell J. A., Fert A., Pomeroy A. R. Evidence for two current conduction iron // Phil. Mag.— 1967.— 15, N 137.— P. 977—983.
4. Asdente F., Friedel J. 3d band structure of Cr // Phys. Rev. A.— 1961.— 129, N 2.— P. 384—390.
5. Гудина Ф. Д. Зонная структура переходных d -металлов и их сплавов // Теория ферромагнетизма металлов и сплавов.— М. : Изд-во иностр. лит., 1963.— С. 116—160.
6. Einstein T. L., Schrieffer J. R. Indirect interaction between ad-atoms on a tight-binding solid // Phys. Rev. B.— 1983.— 7, N 8.— P. 3629—3648.
7. Masuda K., Mori T. Interaction between interstitial-interstitial and interstitial-substitutional solute atoms in d -band metals // J. Phys.— 1976.— 37, N 5.— P. 569—586.
8. Masuda K., Mori T. On the interaction between interstitial and substitutional solute atoms in transition metals // Czech. J. Phys. B.— 1976.— 26, N 7.— P. 837—842.
9. Demangeat C. Chemical binding energy of point defects in b. c. c. transition metals // Phil. Mag.— 1979.— 39, N 5.— P. 447—455.
10. Demangeat C., Cautier F., Parlebas J. C. On the electronic structure of carbon in α -iron // Ibid.— 1977.— 36, N 5, P. 1255—1256.
11. Demangeat C., Cautier F., Parlebas J. C. Electronic structure and ordering of sp defects in transition metals // J. Phys.— 1978.— 8, N 9.— P. 1879—1890.
12. Morita T., Horiguchi T. Calculation of the lattice Green's function for the b. c. c., f. c. c. and rectangular lattices // J. Math. Phys.— 1981.— 12, N 6.— P. 986—992.
13. Cadeville M. C., Friedt J. M., Lerner C. Structural, electronic and magnetic properties of splat-quenched FeC_x alloys ($x \leq 0,05$) // J. Phys. F.— 1977.— N 1.— P. 123—137.
14. Zemčík T. Mössbauer measurement of hyperfine field in martensite // Phys. Lett. A.— 1967.— 24, N 3.— P. 148—149.
15. Demangeat C. Impurity-vacancy and vacancy-vacancy binding energies in α -iron // Phil. Mag.— 1975.— 32, N 2.— P. 323—331.
16. Snow E. C., Waber J. T. The APW energy bands for the body centered and face centered cubic modifications of the 3d transition metals // Acta met.— 1969.— 17, N 5.— P. 623—635.
17. Францевич И. Н., Калинович Д. Ф., Ковенский И. И., Смолин М. Д. О неко-

* В списке литературы использованы следующие сокращения названий периодических изданий: ЖФХ — Журнал физической химии; ЖЭТФ — Журнал экспериментальной и теоретической физики; МетМ — Металловедение и термическая обработка металлов; ПТЭ — Приборы и техника эксперимента; УФЖ — Украинский физический журнал; ФММ — Физика металлов и металловедение; ФТТ — Физика твердого тела.

- торых количественных отношениях процесса донорно-акцепторного взаимодействия в металлических сплавах // ФТТ.— 1959.— 1, № 1.— С. 62—66.
18. *Falquero E. A., Joudelis W. V.* Field dependence of carbon electro transport in gamma iron // *Can. J. Phys.*— 1970.— 48, N 17.— P. 1984—1990.
 19. *Nakajima H., Hirano K.* Electromigration of carbon in f. c. c. Fe — 0,52 wt % C alloy // *Trans. Jap. Inst. Metals.*— 1978.— 19, N 7.— P. 400—409.
 20. *Walker L. R., Wertheim G. K., Jaccarino V.* Interpretation of the Fe⁵⁷ isomer shift // *Phys. Rev. Lett.*— 1961.— 6, N 3.— P. 98—101.
 21. *Chipman J., Brush E. F.* The activity of carbon in alloyed austenite at 1000° C // *Trans. Met. AIME.*— 1968.— 242, № 1.— P. 35—41.
 22. *Петрова Е. Ф., Шварцман Л. А.* О влиянии молибдена на термодинамическую активность углерода в твердом железе // *Докл. АН СССР.*— 1972.— 205, № 6.— С. 1404—1406.
 23. *Gielen P. M., Kaplow R.* Mossbauer effect in iron-carbon and iron-nitrogen alloys // *Acta met.*— 1967.— 15, N 1.— P. 49—63.
 24. *Genin J.-M. R., Flinn P. A.* Mössbauer effect study of clustering of carbon atoms during the room-temperature aging of iron-carbon martensite // *Trans. Met. Soc. AIME.*— 1968.— 242, N 7.— P. 1419—1430.
 25. *Грузин П. Л., Родионов Ю. Л., Ли Ю. А.* Перераспределение атомов углерода в субмикрореамах сталей // *ФММ.*— 1975.— 39, № 6.— С. 1211—1217.
 26. *Sastry S. A., Ray R.* Mössbauer studies on aging of highly deformed Hadfield's manganese steel // *Met. Trans.*— 1974.— 5, N 6.— P. 1501—1503.
 27. *Литвинов В. С., Каракишев С. Д., Цурин В. А.* Мессбауэровское исследование углеродистого железо-марганцевого аустенита // *ФММ.*— 1977.— 43, № 2.— С. 352—357.
 28. *De Cristofaro N., Kaplow R.* Interstitial atom configurations in stable and metastable Fe—N and Fe—C solid solutions // *Met. Trans. A.*— 1977.— 8, N 1.— P. 35—44.
 29. *Козлова О. С., Макаров В. А.* Изучение аустенита сплава Fe—Al—C методом мессбауэровской спектроскопии // *ФММ.*— 1979.— 48, № 5.— С. 974—978.
 30. *Гаврилюк В. Г., Надутов В. М.* Влияние распределения атомов углерода на квадрупольное взаимодействие в Fe—Ni—C аустените // *Там же.*— 1983.— 55, № 3.— С. 520—527.
 31. *Ingalls R.* Electric-field gradient tensor in ferrous compounds // *Phys. Rev. A.*— 1964.— 133, N 3.— P. 787—795.
 32. *Watson R. E., Gossard A. C., Jafet J.* Role of conduction electrons in electric-field gradients in ordered metals // *Ibid.*— 1965.— 140, N 1.— P. 375—388.
 33. *Cohen M. H., Reif F.* Quadrupole effects in nuclear magnetic resonance studies of solids // *Solid Phys.*— 1957.— 5.— P. 321—438.
 34. *Грузин П. Л., Корнев Ю. В., Курдюмов Г. В.* Влияние углерода на самодиффузию железа // *Докл. АН СССР.*— 1951.— 80, № 1.— С. 49—51.
 35. *Алексеев Л. А., Грузин П. Л., Ли Ю. А., Родионов Ю. Л.* Влияние углерода на среднеквадратичные смещения атомов железа в кристаллической решетке железо-никелевых сплавов // *Там же.*— 1974.— 217, № 1.— С. 66—69.
 36. *Arnoult W. J., McLellan R. B.* Variation of the Young's modulus of austenite with carbon concentration // *Acta met.*— 1975.— 23, N 1.— P. 51—56.
 37. *Гаврилюк В. Г., Надутов В. М.* Влияние углерода на межатомную связь в Fe—Ni—C аустените // *ФММ.*— 1982.— 54, № 5.— С. 960—966.
 38. *Гаврилюк В. Г.* Распределение углерода в сплавах на основе железа : Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук.— Киев, 1985.— 46 с.
 39. *Быков Г. А., Фам Зуи Хиен.* Расчет параметров экспериментального спектра резонансного поглощения γ -квантов в кристаллах // *ЖЭТФ.*— 1962.— 43, № 3.— С. 909—918.
 40. *Preston R. S., Hanna S. S., Heberle J.* Mössbauer effect in metallic iron // *Phys. Rev. A.*— 1962.— 128, N 5.— P. 2207—2218.
 41. *Каракишев С. Д.* Влияние просчетов регистрирующей аппаратуры на значения параметров экспериментальных мессбауэровских спектров // *ПТЭ.*— 1979. № 4.— С. 81—84.
 42. *Pound R. V., Benedek G. V., Drever R.* Effect of hydrostatic compression on the energy of the 14,4 kev gamma ray from Fe⁵⁷ in iron // *Phys. Rev. Lett.*— 1961.— 7, N 11.— P. 405—408.

43. Гриднев В. Н., Минаков В. Н., Трефилов В. И. О механизме образования аустенита при высоких скоростях нагрева // *Вопр. физики металлов и металловедения*.— 1964.— № 18.— С. 107—114.
44. Гриднев В. Н., Минаков В. Н., Трефилов В. И. О механизме образования аустенита при нагреве легированных сталей // *Структурные и фазовые превращения при нагреве стали и сплавов*.— Пермь : Перм. политехн. ин-та, 1969.— Ч. 1.— С. 33—40.
45. Darken L. S., Smith R. P. Appendix to the paper by Smith R. P. Equilibrium of iron-carbon alloys with mixtures of $\text{Co}-\text{Co}_2$ and CH_4-H_2 // *J. Amer. Chem. Soc.*— 1946.— 68, N 7.— P. 1163—1175.
46. Schenk H., Keiser H. Untersuchungen über die Aktivität des Kohlenstoff — Legierungen // *Arch. Eisenhüttenw.*— 1960.— 31, N 4.— S. 227—235.
47. Ban-ya S., Elliott J. F., Chipman J. Activity of carbon in Fe—C alloys at 1150 °C // *Trans. Met. Soc. AIME*.— 1969.— 245, N 6.— P. 1199—1206.
48. Ban-ya S., Elliott J. F., Chipman J. Thermodynamics of austenite Fe—C alloys // *Met. Trans.*— 1970.— 1, N 5.— P. 1313—1320.
49. Ellis T., Davidson I. M., Bodsworth C. Some thermodynamic properties of carbon in austenite // *J. Iron and Steel Inst.*— 1963.— 201, N 7.— P. 582—587.
50. Bungardt K., Presendanz H., Lehnert G. Einfluss von Ghrom auf den Aktivitätsverlauf von Kohlenstoff in System Eisen — Chrom — Kohlenstoff bei 1000 °C // *Arch Eisenhüttenw.*— 1964.— 35, N 10.— S. 909—1007.
51. Scheil E. Zur Thermodynamik der Eisen — Kohlenstoff — Legierungen // *Ibid.*— 1959.— 30, N 5.— S. 315—319.
52. Speiser R., Spretnak J. W. Thermodynamik of binary Fe—C austenite and cementite // *Trans. Met. Soc. AIME*.— 1955.— 47, N 3.— P. 493—507.
53. Темкин М. И., Шварцман Л. А. Активность углерода в аустените // *ЖФХ*.— 1949.— 23, № 6.— С. 755—760.
54. Томилин И. А. О связи термодинамических свойств аустенита с его структурой // *Докл. АН СССР*.— 1965.— 162, № 2.— С. 384—387.
55. McLellan R. B., Garrard T. L., Horowitz S. J., Sprague J. A. A model for concentrated interstitial solid solutions; the application to solutions of carbon in gamma iron // *Trans. Met. Soc. AIME*.— 1967.— 239, N 4.— P. 528—535.
56. Sprague S. A., McLellan R. B. Discussion of „A model for concentrated interstitial solid solutions; the application to solutions of carbon in gamma iron” // *Ibid.*— 1968.— 242, N 4.— P. 733—734.
57. Gallagher P. T., Lambert J. A., Oates W. A. Carbon activity in austenite by Monte Carlo computations // *Ibid.*— 1969.— 245, N 4.— P. 887—889.
58. Lee H. M. Carbon activity in austenite // *Met. Trans.*— 1974.— 5, N 5.— P. 787—789.
59. McLellan R. B., Dunn W. W. The thermodynamic of austenite // *Scr. met.*— 1970.— 4, N 5.— P. 321—326.
60. McLellan R. B., Dunn W. W. A quasi-chemical treatment of interstitial solid solutions; its application to carbon austenite // *Phys. J. Chem. Sol.*— 1969.— 30, N 11.— P. 2631—2637.
61. Alex K., McLellan R. B. The application of Kirkwood expansions to binary interstitial solutions // *Acta met.*— 1971.— 19, N 5.— P. 439—443.
62. Foster J. S., Dooley D. W. Thermodynamics of interstitial — f. c. c. solutions based kinetic considerations // *Ibid.*— 1977.— 25, N 7.— P. 759—765.
63. Murch G. E., Thorn R. J. Computer simulation of the carbon activity in austenite // *Ibid.*— 1979.— 27, N 2.— P. 201—204.
64. Smith R. P. Equilibrium of iron — carbon — silicon and iron — carbon — manganese alloys with mixtures of methane and hydrogen at 1000 °C // *J. Amer. Chem. Soc.*— 1948.— 70, N 8.— P. 2724—2729.
65. Smith R. P. The activity of carbon in iron — cobalt alloys // *Trans. Met. Soc. AIME*.— 1965.— 233, N 2.— P. 397—401.
66. Brown L. C., Kirkaldy J. S. The interaction parameter for solution of carbon and cobalt in austenite at 1000 °C // *Ibid.*— 1963.— 227, N 6.— P. 1461.
67. Chandhok V. K., Hirth J. P., Dulis E. J. Effect of cobalt on carbon activity and diffusivity in steel // *Ibid.*— 1962.— 224, N 4.— P. 858—864.
68. Smith R. P. Activity of carbon in iron — nickel alloys at 1000 °C // *Ibid.*— 1960.— 218, N 1.— P. 62—64.

69. Wada T., Wada H., Elliott J. F., Chipman J. Thermodynamics of f. c. c. Fe—Ni—C and Ni—C alloys // Met. Trans.— 1971.— 2, N 8.— P. 2199—2208.
70. Heckler A. J., Winchell P. G. The activity of carbon in iron — nickel — carbon austenite // Trans. Met. Soc. AIME.— 1963.— 227, N 3.— P. 732—736.
71. Zupp R. R., Stevenson D. A. The influence of canadium on the activity of carbon in the Fe—C—V system at 1000 °C correlation of the influence of substitutional solutes on the activity coefficient of carbon in iron-base systems // Ibid.— 1966.— 236, N 10.— P. 1316—1323.
72. Darken L. S. Thermodynamics of ternary metallic solution // Ibid.— 1967.— 239, N 1.— P. 90—96.
73. Могутнов Б. М., Томилин И. А., Шварцман Л. А. Термодинамика сплавов железа.— М.: Металлургия 1984.— 208 с.
74. Lecoille M., Gielen P. M. Mössbauer spectroscopy study of iron — carbon austenite and virgin martensite // Met. Trans.— 1972.— 3, N 10.— P. 2681—2689.
75. Choo W. K., Kaplow R. Mössbauer measurements on the aging of iron — carbon martensite // Acta met.— 1973.— 21, N 6.— P. 725—732.
76. Грузин П. Л., Родионов Ю. Л., Ли Ю. А. Упорядочение углерода в аустените железо-никелевых сплавов // ФММ.— 1974.— 38, № 1.— С. 208—210.
77. Грузин П. Л., Родионов Ю. Л., Исфандияров Г. Г. Перераспределение углерода при фазовых превращениях в сталях // Пробл. металловедения и физики металлов.— 1978.— 5.— С. 40—59.
78. Палатник Л. С., Тананко Н. А., Бобро Ю. Г. О природе ϵ -фазы в сплавах Fe—Al—C // Кристаллография.— 1964.— 9, № 2.— С. 209—212.
79. Оловянишникова А. М., Никитина Н. В., Дударев Е. Ф. Распределение атомов в твердом растворе замещения с примесями внедрения.— Томск, 1974.— 20 с.— Деп. в ВИНТИ; № 2824 — 74 Деп.
80. Оловянишникова А. М., Никитина Н. В., Дударев Е. Ф. Учет упругих искажений кристаллической решетки в статической теории многокомпонентных твердых растворов замещения с ближним порядком // Изв. вузов. Сер. физ.— 1974.— № 6.— С. 97—103.
81. Cadeville M. C., Caudron R., Costa P., Lerner C. Evidence for a transition from strong to weak ferromagnetism in Ni—Fe alloys from an investigation on ternary (Ni—Fe) C alloys // J. Phys. F.: Met. Phys.— 1974.— 4, N 4.— P. L87 — L93.
82. Бугаев В. Н., Гаврилюк В. Г., Надутов В. М., Татаренко В. А. Исследование распределения углерода в Fe—Ni—C аустените методом ЯГР // Докл. АН СССР.— 1982.— 266, № 1.— С. 97—100.
83. Bugajev V. N., Gavriljuk V. G., Nadutov V. M., Tatarenko V. A. Mössbauer study of carbon distribution in Fe—Ni—C austenite // Acta met.— 1983.— 31, N 3.— P. 407—418.
84. Меньшиков А. З., Юрчиков Е. В. Эффект Мессбауэра в ГЦК железо-никелевых сплавах // ЖЭТФ.— 1972.— 63, № 1.— С. 190—198.
85. Hatherly M., Hirakawa K., Lowde R. D. et al. Spin wave energies and exchange parameters in iron-nickel alloys // Proc. Phys. Soc.— 1964.— 84, p. 2, N 537.— P. 55—62.
86. Sidorov S. K., Doroshenko A. V. On the magnetic structure of some alloys in transition metals // Phys. status solidi A.— 1966.— 16, N 2.— P. 737—744.
87. Ishikawa J., Onodera S., Tajima K. Longitudinal spinfluctuations in invar alloys of ordered Fe₃Pt and disordered Fe₆₅Ni₃₅ // Solid State Commun.— 1981.— 38, N 7.— P. 561—564.
88. Бугаев В. Н., Рыжков В. И., Смирнов А. А. Об упорядочении сплавов замещения при наличии примеси внедрения // Упорядочение атомов и свойства сплавов.— Киев: Наук. думка, 1979.— С. 88—91.
89. Гриднев В. Н., Гаврилюк В. Г., Надутов В. М. Старение Fe—Ni—C аустенита // Докл. АН СССР.— 1984.— 277, № 2.— С. 360—362.
90. Гаврилюк В. Г., Надутов В. М. Атомное и магнитное упорядочение в Fe—Ni—C аустените.— Киев, 1983.— 32 с.— (Препринт / АН УССР. Ин-т металлофизики; № 1).
91. Лысак Л. И., Данильченко В. Е., Охрименко В. А. Влияние структурного состояния аустенита на характеристики мартенситного превращения в никелевой стали // Докл. АН СССР.— 1981.— 257, № 6.— С. 1367—1369.

92. Hausch G., Warlimont H. Single crystalline elastic constants of ferromagnetic face-centered cubic Fe—Ni invar alloys // *Acta met.*— 1973.— 21, N 4.— P. 401—414.
93. Гоманьков В. И., Пузей И. М., Сигаев В. Н. и др. Тонкая кристаллическая и магнитная структуры железо-никелевых инваров // *Письма в ЖЭТФ.*— 1971.— 13, № 11.— С. 600—603.
94. Гоманьков В. И., Пузей И. М., Сигаев В. Н. и др. Нейтронографические исследования инварных сплавов системы железо — никель // *Изв. АН СССР. Сер. физ.*— 1972.— 36, № 7.— С. 1458—1462.
95. Лысак Л. И., Артемюк С. А., Полищук Ю. М. Влияние атомного упорядочения на структуру вторичного мартенсита // *ФММ.*— 1973.— 35, № 5.— С. 1098—1101.
96. Лысак Л. И., Драчинская А. Г., Сторчак Н. А. и др. Влияние атомного упорядочения в решетке аустенита на мартенситное превращение в сталях // *Металлофизика.*— 1974.— Вып. 54.— С. 56—63.
97. Риздвянецкий Д. Р., Рыжков В. И. О влиянии внедренных атомов на упорядочение сплавов Fe—Ni // *Там же.*— 1975.— Вып. 58.— С. 21—25.
98. Меньшиков А. З., Сидоров С. К., Архипов В. Е. Магнитная структура ГЦК железо-никелевых сплавов // *ЖЭТФ.*— 1971.— 61, № 1.— С. 311—319.
99. Меньшиков А. З., Архипов В. Е., Захаров А. И., Сидоров С. К. Атомная корреляция в инварных железо-никелевых сплавах // *ФММ.*— 1972.— 34, № 2.— С. 309—315.
100. Veeraraghavan V. G., Eagen C. F., Harrison H. R., Winchell P. G. Absence of atomic ordering in Fe — 31 at % Ni alloy // *J. Appl. Phys.*— 1976.— 47, N 11.— P. 4768—4771.
101. Tsoukalas I. A. On the atomic ordering of Fe — rich $Fe_{1-x}Ni_x$ binary alloys // *Phys. status solidi A.*— 1981.— 68, N 1.— P. K69—K70.
102. Jago R. A., Rossiter P. L. A re-examination of long-range ordering at Fe — 25 at % Ni // *Ibid.*— 1982.— 73, N 2.— P. 497—502.
103. Haworth F. E. An X-ray superstructure in Fe—Ni₃ // *Phys. Rev.*— 1938.— 54, N 3.— P. 693—698.
104. Drijver J. W., Woude F. van der, Radelaar S. Order-disorder transition in Ni₃Fe studied by Mössbauer spectroscopy // *Phys. Rev. Lett.*— 1975.— 34, N 16.— P. 1026—1029.
105. Баранов А. А. Фазовые превращения и термоциклирование металлов.— Киев : Наук. думка, 1974.— 230 с.
106. Гудреммон Э. Специальные стали : В 2-х т.— М. : Металлургия 1966.— Т. 1. 736 с.
107. Георгиева И. Я., Максимова О. П. О взаимосвязи между кинетикой и структурой при мартенситных превращениях // *ФММ.*— 1971.— 32, № 2.— С. 364—376.
108. Кондорский Е. И., Седов В. Л. Изменение атомных магнитных моментов ферромагнитных металлов при всестороннем сжатии // *ЖЭТФ.*— 1960.— 38, № 3.— С. 773—779.
109. Weiss R. J. The origin of the invar effect // *Proc. Phys. Soc.*— 1963.— 82, N 525.— P. 281—288.
110. Kachi S., Asano H. Concentration fluctuations and anomalous properties of the invar alloy // *J. Phys. Soc. Jap.*— 1969.— 27, N 3.— P. 536—541.
111. Nacamura J., Takeda Ja., Shiga M. Mössbauer effect and exchange anisotropy of iron-rich FeNi alloys with face-centered cubic structure // *Ibid.*— 1968.— 25, N 1.— P. 287—288.
112. Седов В. Л. Об антиферромагнетизме инварных сплавов // *Письма в ЖЭТФ.*— 1971.— 14, № 10.— С. 499—500.
113. Сидоров С. К., Дорошенко А. К. О магнитной структуре сплавов Ni—Fe имеющих гранцентрированную кубическую решетку // *ФММ.*— 1965.— 19, № 5.— С. 786—787.
114. Меньшиков А. З., Шестаков В. А. Магнитные неоднородности в инварных железо-никелевых сплавах // *Там же.*— 1977.— 43, № 4.— С. 722—733.
115. Schlosser W. F. A model for the invar alloys and the Fe—Ni system // *J. Phys. Chem. Solids.*— 1971.— 32, N 5.— P. 939—949.
116. Schlosser W. F. Occurrence of invar anomalies in binary alloys of Fe with Ni, Pt, Pd and Mn // *J. Appl. Phys.*— 1971.— 42, N 4.— P. 1700—1701.

117. Гоманьков В. И., Козис Е. В., Мохов Б. Н. Нейтронографические исследования атомов магнитной структуры железо-никелевых инваров // ЖЭТФ.— 1976.— 70, № 1.— С. 327—336.
118. Tomiyoshi S., Jamamoto H., Watanabe H. Temperature-dependent distribution of internal magnetic fields at Fe⁵⁷ nuclei in f. c. c. iron-nickel alloys // J. Phys. Soc. Jap.— 1971.— 30, N 6.— P. 1605—1613.
119. Window B. Invar anomalies // J. Appl. Phys.— 1976.— 44, N 6.— P. 2853—2865.
120. Shiga M., Maeda J., Nacamura J. Mössbauer effect of invar type Fe—Ni—C and Fe—Ni—Mn alloys in the critical concentration // J. Phys. Soc. Jap.— 1974.— 37, N 2.— P. 363—370.
121. Макаров В. А., Пузей И. М., Сахарова Т. В., Басаргин О. В. Мессбауэровское исследование инвара : Новая модель аномалии расширения и магнетизма атомов железа // ЖЭТФ.— 1985.— 88, № 4.— С. 1406—1411.
122. Гаврилюк В. Г., Надутов В. М. Влияние углерода на магнитное и атомное упорядочение в железо-никелевом сплаве // ФММ.— 1983.— 56, № 3.— С. 555—563.
123. Дехтяр И. Я., Елизаров Б. Г., Исаков Л. М. и др. Влияние пластической деформации на эффект Мессбауэра в сплавах Fe—Ni инварного состава // Докл. АН СССР.— 1967.— 175, № 3.— С. 556—559.
124. Дехтяр И. Я., Левина Д. А., Чудаков А. Ф. Температурная зависимость Δ/ξ -эффекта при пластической деформации ферромагнетиков // Исследование энергетического спектра электронов в металлах.— Киев : Наук. думка.— 1965.— С. 23—31.
125. Полотнюк В. В., Чудаков А. Ф. К вопросу о намагнитченности насыщения пластически деформированных ферромагнетиков // Исследование несовершенств кристаллического строения.— Киев : Наук. думка, 1965.— С. 44—48.
126. Амигуд Г. Г., Овчинников В. В., Литвинов В. С., Филиппов М. А. Распределение сверхтонких полей в сплавах системы железо — марганец // ФММ.— 1981.— 51, № 5.— С. 955—961.
127. Gonser U., Nasu S., Kappes W. Mössbauer spectroscopy of Fe—Ni and Fe—Pt alloys // J. Magn. and Magn. Mater.— 1979.— 10, N 2.— P. 244—251.
128. Родионов Ю. Л., Мачурин Е. С., Грузин П. Л. Влияние дефектов кристаллической решетки на распределение атомов и мартенситное превращение железо-никелевых сплавов // Докл. АН СССР.— 1975.— 222, № 1.— С. 64—67.
129. Захаров А. И., Молотиллов Б. В., Пастухова Л. В. Влияние углерода на тепловое расширение инвара при 4,2—300 К // МнТОМ.— 1974.— № 10.— С. 48—49.
130. Захаров А. И., Молотиллов Б. В., Пастухова Л. В., Швец В. В. Изменение температурного коэффициента линейного расширения и периода решетки инвара в результате искусственного старения // Изв. АН СССР. Сер. Металлы.— 1976.— № 2.— С. 145—146.
131. Гаврилюк В. Г., Надутов В. М. Влияние углерода на инварный эффект в железо-никелевых сплавах // ФММ.— 1984.— 57, № 1.— С. 199—201.
132. Меньшиков А. З. Объяснение инварного эффекта в модели локализованных моментов // Там же.— 1977.— 43, № 6.— С. 1156—1165.
133. Ворошилов В. П., Захаров А. И., Калинин В. М. и др. Влияние пластической деформации и термической обработки на температурный коэффициент линейного расширения и магнитные свойства железо-никелевых сплавов инварного состава // Там же.— 1973.— 35, № 5.— С. 953—958.
134. Каракишев С. Д., Попцов М. Е., Рябухина О. М. Распределение атомов углерода в решетке стали Гадфильда // Термич. обраб. и свойства металлов.— 1983.— Вып. 8.— С. 35—40.
135. Грузин П. Л., Григоркин В. И., Мурадь В. В., Москалева Л. Н. Превращения в аустенитной марганцовистой стали // МнТОМ.— 1969.— № 1.— С. 5—8.
136. Счастливцев В. М., Яковлева И. Л. Механизм структурной наследственности в заэвтектоидных сталях с исходной перлитной структурой // ФММ.— 1977.— 43, № 2.— С. 358—366.
137. Литвинов В. С., Овчинников В. В., Довгопол С. П., Каракишев С. П. Перераспределение электронов и стабильность ОЦК структуры в сплавах Fe—Mn // Там же.— 1979.— 47, № 1.— С. 96—101.

138. Амигуд Г. Г., Литвинов В. С. Ближний порядок и стабильность аустенита в легированных железо-марганцевых сплавах типа G20 // Там же.— 1983.— 56, № 6.— С. 1132—1137.
139. Лысак Л. И., Татарчук В. С. Атомное упорядочение в марганцевых сталях // Изв. АН СССР. Сер. Металлы.— 1975.— № 6.— С. 134—137.
140. Leukkeri I. T., Levoska J. Effects of magnetic and structural changes on elastic moduli of iron-manganese alloys // Phil. Mag. A.— 1983.— 48, N 5.— P. 749—758.
141. Endoh Ja., Ishikawa Jo. Antiferromagnetism of γ iron-manganese alloys // J. Phys. Soc. Jap.— 1971.— 30, N 6.— P. 1614—1622.
142. Кривоглаз М. А., Смирнов А. А. К теории распада сплавов с выделением химического соединения // ФММ.— 1955.— 1, № 2.— С. 311—315.
143. Смирнов А. А. Теория сплавов внедрения.— М.: Наука, 1979.— 368 с.
144. Вернер В. Д., Кобликова Л. В., Коробов В. К. Особенности амплитудной зависимости внутреннего трения аустенитных сталей // Механизмы внутреннего трения в полупроводниковых и металлических материалах.— М.: Наука, 1972.— С. 152—154.
145. Береснев Г. А., Саррак В. И., Шилов Н. А. Температурная зависимость сопротивления микропластической деформации железа // Пробл. металловедения и физики металлов.— 1968.— № 9.— С. 157—165.
146. Granato A. V., Lücke K. Temperature dependence of amplitude dependent dislocation damping // J. Appl. Phys.— 1981.— 52, N 17.— P. 7136—7142.
147. Granato A. V., Lücke K. Theory of mechanical damping due to dislocations. // Ibid.— 1956.— 27, N 6.— P. 583—593.
148. Рудченко В. В., Дударев Е. Ф., Кон-сю Ю., Глазырина М. И. Амплитудная зависимость внутреннего трения поликристаллов металлов и сплавов // ФММ.— 1979.— 48, № 1.— С. 164—171.
149. Инденбом В. Л., Чернов В. М. К теории дислокационного гистерезиса // Механизмы релаксационных явлений в твердых телах.— М.: Наука, 1972.— С. 87—95.
150. Чернов В. М., Инденбом В. Л. Преодоление дислокацией упругого поля точечных дефектов как механизм внутреннего трения // Внутреннее трение в металлических материалах.— М.: Наука, 1970.— С. 26—31.
151. Лысак Л. И., Вовк Я. Н. О природе фазовых превращений при закалке марганцевой стали // ФММ.— 1965.— 20, № 4.— С. 540—545.
152. Лысак Л. И., Андрущук Л. О. Образование α' -мартенсита в рениевой стали // Там же.— 1968.— 26, № 2.— С. 380—382.
153. Лысак Л. И., Данильченко В. Е. Образование α' -мартенсита в никелевой стали // Там же.— 1971.— 32, № 3.— С. 639—641.
154. Лысак Л. И., Вовк Я. Н. Образование α' -мартенсита в углеродистых сталях // Там же.— 31, № 3.— С. 646—648.
155. Watahabe M., Wayman C. M. Highly tetragonal martensite in Fe—Al—C steels // Scr. met.— 1971.— 5, N 2.— P. 109—116.
156. Лысак Л. И., Драчинская А. Г., Сторчак Н. А. Изменение кристаллической структуры мартенсита сплавов железо—алюминий—углерод при низких температурах // ФММ.— 1972.— 34, № 1.— С. 84—89.
157. Лысак Л. И., Артемюк С. А., Полищук Ю. М. Влияние атомного упорядочения на структуру вторичного мартенсита // Там же.— 1973.— 35, № 5.— С. 1098—1101.
158. Михайлова Л. К. О перераспределении углерода в мартенсите никелевых сталей // Докл. АН СССР.— 1974.— 216, № 4.— С. 778—780.
159. Лысак Л. И., Николь Б. И. О положении атомов углерода в кристаллических решетках ϵ' , ϵ и α' -мартенсита // ФММ.— 1966.— 22, № 5.— С. 730—736.
160. Ройтбурд А. Л., Хачатурян А. Г. Атомы внедрения и кристаллографический механизм мартенситного превращения в сталях // Там же.— 1970.— 30, № 6.— С. 1189—1199.
161. Kurdjumov G. V., Chachaturjan A. G. Nature of axial ratio anomalies of the martensite lattice and mechanism of diffusioless $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation // Acta met.— 1975.— 23, N 9.— P. 1077—1088.
162. Fujita F. E., Shiga Ch., Moriya T., Ino H. Position of interstitial carbon in mar-

tensite of high carbon steel // *Nippon Kin. Gakk. [In jap.]*.— 1974.— 38, N 11.— P. 1030—1045.

163. *Moriya T., Ino H., Fujita F. E.* Mössbauer effect in iron-carbon martensite structure // *J. Phys. Soc. Jap.*— 1968.— 24, N 1.— P. 60—68.
164. *Ino H., Ito T., Nasu S., Gonser U. A.* A study of interstitial atom configuration in fresh and aged iron-carbon martensite by Mössbauer spectroscopy // *Acta met.*— 1982.— 30, N 1.— P. 9—20.
165. *Гриднев В. Н., Гаврилюк В. Г., Немошкаленко В. В. и др.* Исследование строения железоуглеродистого мартенсита с помощью эффекта Мессбауэра // *ФММ.*— 1977.— 43, № 3.— С. 582—590.
166. *Гриднев В. Н., Гаврилюк В. Г., Разумов О. Н.* Исследование распределения углерода в свежезакаленном и отпущенном мартенсите методом ядерной гамма-резонансной спектроскопии.— Киев, 1976.— 36 с.— (Препринт / АН УССР. Ин-т металлофизики; № 76.10).
167. *Fujita F. E., Nasu S., Adachi H.* Molecular orbital calculation on the interstitial carbon in steel martensite // *J. Phys. Coll. C4.*— 1982.— 43, Suppl. 12.— P. 103—108.
168. *Крупин Ю. А., Штремель М. А.* Анализ структуры углеродистого мартенсита по мессбауэровским спектрам // *Изв. вузов. Сер. ЧМ.*— 1983.— № 7.— С. 88—93.
169. *Альшевский Ю. А.* Об особенностях превращения аустенита в мартенсит в Fe—Mn—C сталях // *ФММ.*— 1969.— 27, № 4.— С. 716—719.
170. *Лысак Л. И., Кондратьев С. П.* О механизме и температуре области $\kappa' \rightarrow \alpha_m$ перехода в высокоуглеродистой стали // Там же.— 1970.— 30, № 5.— С. 973—979.
171. *Лысак Л. И., Кондратьев С. П.* Влияние углерода на температурную область $\kappa' \rightarrow \alpha_m$ перехода // Там же.— 1971.— 32, № 3.— С. 637—639.
172. *Foat J., Le Caer G., Dubois J. M., Favri R.* Results of Mössbauer spectroscopy in the study of carbides and nitrides of steels // *Weglici, Borki, Azotki w stalach.*— Poznan : Politechn. Poznan.— 1978.— P. 225—269.
173. *Изотов В. И., Утевский Л. М.* О структуре мартенситных кристаллов высокоуглеродистых сталей // *ФММ.*— 1968.— 25, № 1.— С. 98—110.
174. *Коваль Ю. Н., Кокорин В. В.* Тетрагональность безуглеродистого мартенсита // Там же.— 1975.— 39, № 5.— С. 1044—1048.
175. *Jack K. H.* Structural transformations in the tempering of high-carbon martensitic steels // *J. Iron and Steel Inst.*— 1951.— 169, N 1.— P. 26—361.
176. *Арбузов М. П., Хаенко Б. В.* Рентгенографическое изучение кристаллической структуры карбидной фазы на разных стадиях отпуска стали // *ФММ.*— 1962.— 13, № 5.— С. 686—692.
177. *Гриднев В. Н., Петров Ю. Н.* Механизм карбидообразования при отпуске мартенсита с двойниковой структурой // Там же.— 1966.— 22, № 2.— С. 215—219.
178. *Еднерал Н. В., Скаков Ю. А.* Исследование низкотемпературного распада в сталях // Там же.— 1968.— 26, № 5.— С. 850—856.
179. *Murphy S., Whitmann J.* The precipitation of ϵ -carbide in twinned martensite // *Met. Trans.*— 1970.— 1, N 4.— P. 843—848.
180. *Усиков М. П., Иконников В. И., Утевский Л. М.* Электроннодифракционное исследование начальных стадий распада углеродистого мартенсита // *ФММ.*— 1975.— 40, № 5.— С. 1026—1031.
181. *Курдюмов Г. В., Утевский Л. М., Энтин Р. Н.* Превращения в железе и сталях.— М. : Наука, 1977.— 236 с.
182. *Кутсар А. Р.* О природе третьего превращения при отпуске стали.— Докл. АН СССР.— 1975.— 225, № 5.— С. 1061—1064.
183. *Апасв Б. А.* К сложившимся противоречиям о карбидных фазах, образующихся при отпуске углеродистой стали // *ФММ.*— 1960.— 9, № 3.— С. 400—414.
184. *Апасв Б. А., Яковлев Б. М., Тихонов Г. В.* Влияние кремния на процессы карбидообразования и графитизацию при отпуске закаленной стали // Там же.— 1961.— 12, № 2.— С. 208—216.
185. *Ino H., Moriya T., Fujita F. E. et al.* A study of the Mossbauer effect during the tempering of iron-carbon martensite // *J. Phys. Soc. Jap.*— 1968.— 25, N 1.— P. 88—99.

186. Ron M., Shechter H., Niedzwiedz S. Precipitation of iron carbides in tempered martensite // J. Appl. Phys.— 1968.— 39, N 1.— P. 265—275.
187. Mathalone Z., Ron M., Pipman J. Mössbauer characteristics of ϵ , χ and θ iron carbides // Ibid.— 1971.— 42, N 2.— P. 687—695.
188. Аренц Р. А., Максимов Ю. В., Суздалев И. П. и др. Мессбауэровское исследование локальной магнитной структуры ϵ -карбида железа и промежуточных карбидов возникающих в превращениях $\epsilon \rightarrow \chi \rightarrow \theta$ // ФММ.— 1973.— 36, № 2.— С. 277—285.
189. Bernas H., Campbell I. A., Fruchart R. Electronic exchange and the Mossbauer effect in iron-based interstitial compounds // J. Phys. Chem. Solids.— 1967.— 28, N 1.— P. 17—24.
190. Le Caer G., Dubois J. M., Senateur I. P. Etude par spectrometrie Mossbauer des carbures de fer Fe_3C et Fe_5C_2 // J. Solid State Chem.— 1976.— 19, N 1.— P. 19—28.
191. Яцура М. М. Исследование состава и электронной структуры цементита, выделенного из отпущенных углеродистых сталей и сталей, легированных кремнием, кобальтом и никелем : Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Киев, 1979.— 22 с.
192. Дехтяр И. Я., Нищенко М. М., Шевченко В. И. Эффект Мессбауэра в гидрированных сплавах палладия с железом // УЖФ.— 1977.— 22, № 3.— С. 438—441.
193. Ron M., Shechter H., Hirsh A. A., Niedzwiedz S. On the Mössbauer study of cementite // Phys. Lett.— 1966.— 20, N 5.— P. 481—483.
194. Гриднев В. Н., Гаврилюк В. Г., Немошкаленко В. В. и др. Исследование отпущка высокоуглеродистого мартенсита методом ядерного гамма-резонанса // ФММ.— 1978.— 46, № 2.— С. 357—365.
195. Злоказов Б. И. Приближенные методы решения задач разложения смесей.— Дубна, 1976.— 19 с.— (Препринт / ОИЯИ; P11-10186).
196. Le Caer G., Dubois J. M., Pijolat M. et al. Characterisation by Mössbauer Spectroscopy of iron carbides formed by Fisher — Tropsch synthesis // J. Phys. Chem.— 1982.— 86, N 24.— P. 4799—4808.
197. Le Caer G., Simon A., Lorenzo A., Genin J. M. Mössbauer effect study of ϵ -carbide : influence of particle size // Phys. status solidi A.— 1971.— 6, N 2.— P. K97—K100.
198. Гриднев В. Н., Петров Ю. Н. Возможные механизмы карбидных превращений при отпуске высокоуглеродистых сталей // Изв. АН СССР. Сер. Металлы.— 1968.— № 1.— С. 138—141.
199. Курдюмов Г. В. Применение методов рентгеноструктурного анализа для исследования отпуска закаленной стали // Вопр. физики металлов и металлоредения.— 1950.— № 2.— С. 3—36.
200. Бокиштейн С. З. Структура и механические свойства легированной стали.— М : Металлургиздат, 1954.— 280 с.
201. Белоус М. В. Закономерности формирования карбидных и нитридных фаз при отпуске сплавов железа : Автореф. дис. ... д-ра техн. наук.— Киев, 1972.— 46 с.
202. Устиновицков Ю. И., Костогонов В. Г., Стегнунина Л. В. К вопросу о диффузии карбидообразующих элементов в цементит // Изв. вузов. Сер. ЧМ.— 1982.— № 10.— С. 110—113.
203. Устиновицков Ю. И. О диффузии хрома в цементит // Там же.— 1980.— № 4.— С. 102—108.
204. Бахтияров А. Ш., Бобров В. И., Васильев Л. И. и др. Мессбауэровское исследование карбидных фаз, выделяющихся при отпуске низколегированной стали, содержащей хром // ФММ.— 1979.— 47, № 6.— С. 1213—1219.
205. Гриднев В. Н., Гаврилюк В. Г., Надутов В. М. Исследование отпуска легированного мартенсита методом ЯГР // Новое в исследованиях фазовых и структурных превращений в сталях.— М. : МДНТП, 1985.— С. 89—95.
206. Гриднев В. Н., Гаврилюк В. Г., Надутов В. М. Перераспределение легирующих элементов при отпуске мартенсита // ФММ.— 1985.— 60, № 3.— С. 590—598.
207. Лагунов В. А., Полозенко В. И., Степанов В. А. Влияние пластической деформации на эффект Мессбауэра в армко-железе // ФТТ.— 1970.— 12, № 10.— С. 3064—3066.

208. *Huffman G. P., Errington P. R., Fisher R. M.* Mössbauer study of the Fe—Mn carbides $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{C}$ and $(\text{Fe}_{1.1}\text{Mn}_{3.5})\text{C}_2$ // *Phys. status solidi A.*— 1967.— 22, N 1.— С. 473—481.
209. *Блантер М. С., Сурин И. А.* Взаимодействие атомов внедрения с дислокациями в легированном железе // *Науч. тр. Всесоюз. заоч. машиностроит. ин-та.*— 1973.— № 2.— С. 161—164.
210. *Саррак В. И., Щербакова В. С., Сигалова И. Л.* Склонность стали, легированной карбидообразующими элементами, к хрупкому разрушению // *МиТОМ.*— 1971.— № 7.— С. 9—13.
211. *Азизов И. А., Носырева Е. С., Попов И. В.* Исследование влияния содержания марганца на закрепление дислокаций в железе атомами углерода методом внутреннего трения // *Материалы межвуз. конф. по физике и механике прочности и разрушения.*— Новокузнецк, 1967.— С. 15—16.
212. *Гаврилюк В. Г., Кушнарева Н. П., Прокопенко В. Г.* Влияние легирования на подвижность дислокаций в α -железе // *ФММ.*— 1976.— 42, № 6.— С. 1288.
213. *Агеев В. С., Баранова В. И., Гуревич В. И., Титов А. Н.* Взаимодействие дислокаций с атомами углерода в легированном феррите // *Взаимодействие между дислокациями и атомами примесей и свойства металлов.*— Тула : Тул. политехн. ин-т, 1974.— С. 159—166.
214. *Gavriljuk V. G., Oshkaderov S. P.* Verteilung von Kohlenstoff im Stahl nach einer thermischen Behandlung und plastischen Umformung // *Neue Hütte.*— 1985. 30.— H. 10.— P. 361—366.
215. *Самсонов Г. В., Упадхя Г. Ш., Нешпор В. С.* Физическое материаловедение карбидов.— Киев : Наук. думка, 1974.— 293 с.
216. *Leslie W. C.* Iron and its dilute substitutional solid solutions // *Met. Trans.*— 1972.— 3, N 1.— P. 5—26.
217. *Гаврилюк В. Г., Дехтяр А. И., Прокопенко В. Г.* Влияние легирующих элементов на расщепление дислокаций в α -железе // *ФММ.*— 1981.— 52, № 5.— С. 1091—1096.
218. *Dekhtjar I. Ja.* The use positrons for the study of solids // *Phys. Rep. C.*— 1974.— 9, N 5.— P. 243—354.
219. *Дехтяр И. Я., Левина Д. А., Михаленков В. С.* Аннигиляция позитронов с электронами в пластически деформированных металлах // *Докл. АН СССР.*— 1964.— 156, № 4.— С. 795—798.
220. *Дехтяр И. Я., Козырский Г. Я., Кононенко В. А.* Применение позитронно-электронной аннигиляции к определению ширины расщепления дислокаций в α -переходных металлах // *ФТТ.*— 1978.— 20, № 4.— С. 964—971.
221. *Rosenfeld B.* Angular correlation of annihilation quanta // *Acta Met. Phys. Pol.*— 1967.— 31, N 2.— P. 197—219.
222. *Griffiths D., Riley N.* Dislocation arrangements in deformed polycrystalline 3 % silicon iron // *Acta met.*— 1966.— 14, N 6.— P. 755—773.
223. *Kang S. G., Onodera H., Jamamoto H., Watanabe H.* Mössbauer effect study of b. c. c. Fe—Mn alloys // *J. Phys. Soc. Jap.*— 1974.— 36, N 4.— P. 975—979.
224. *Сингер В. В., Довгопол М. П., Довгопол С. П. и др.* Высокотемпературные исследования магнитной восприимчивости сплавов железо—марганец // *Изв. вузов. Сер. физ.*— 1976.— № 11.— С. 69—74.
225. *Сурин А. И., Блантер М. С.* Энергия активации пика кестера // *ФММ.*— 1970.— 20, № 1.— С. 199—201.
226. *Носкова Н. И., Павлов В. А., Немнонов С. А.* Сопоставление энергии дефекта упаковки с электронной структурой металла // *Там же.*— 1965.— 20, № 6.— С. 920—924.
227. *Snoek J. L.* // *Physica.*— 1941.— 8.— P. 711. [Цит. по: *Кэ Т. С.* Неупругие свойства железа: Упругость и неупругость металлов.— М. : Изд-во иностр. лит., 1954.— С. 271—306.]
228. *West W. A.* // *Trans. AIME.*— 1946.— 167.— P. 192.— [Цит. по: *Кэ Т. С.* Неупругие свойства железа: Упругость и неупругость металлов.— М. : Изд-во иностр. лит., 1954.— С. 271—306.]
229. *Ke T. S.* // *Met. Trans.*— 1948.— 15, N 4. [Рус. пер. в кн.: Упругость и неупругость металлов.— М. : Изд-во иностр. лит., 1954.— С. 271—306.]
230. *Köster W., Bangert L., Hahn R.* Das Dämpfungsverhalten von gerecktem technischen Eisen // *Arch. Eisenhüttenw.*— 1954.— 25, N 11/12.— S. 569—578.

231. *Köster W., Bangert L.* Bestimmung der Versetzungsliniendichte von verformtem Eisen // *Acta met.*— 1955.— 3, N 3.— P. 274—276.
232. *Köster W., Kampschulte K.* Über die Kennzeichnung der Güteeigenschaften von kohlenstoffarmen Stählen durch Dämpfungsmessungen // *Arch. Eisenhüttenw.*— 1961.— 32, N 12.— S. 809—828.
233. *Новик А., Беппу Б.* Релаксационные явления в кристаллах.— М. : Атомиздат, 1975.— 472 с.
234. *Ino H., Sugeno T.* The cold-work damping peak in alpha-iron // *Acta met.*— 1967.— 15, N 7.— P. 1197—1205.
235. *Cottrell A. H.* Effect of solute atoms on the behaviour of dislocations : Rep. of a conference on strength of solids.— London : Publ. Phys. Soc.— 1948.— P. 30—38.
236. *Кэ А. С.* Распределение дислокаций в α -железе при деформации и возврате // Прямое наблюдение несовершенств в кристаллах.— М. : Metallurgiya, 1964.— С. 160—178.
237. *Блантер М. Е., Сурин А. И., Блантер М. С.* Взаимодействие атомов азота углерода с дислокациями в феррите // Взаимодействие между дислокациями и атомами примесей и свойства металлов.— Тула : Тул. политехн. ин-т, 1974.— С. 154—159.
238. *Thomas W. K., Leak G. M.* The binding energy of nitrogen in a dislocation // *Proc. Phys. Soc. B.*— 1955.— 68, pt. 12, N 432.— P. 1001—1007.
239. *Koster W., Horn W.* Dämpfungsmessungen und elektronen-mikroskopische Untersuchung an aufgesticktem Reineisen // *Arch. Eisenhüttenw.*— 1960.— 37, N 2.— S. 155—160.
240. *Kamber K., Keefer D., Wert C.* Interactions of interstitials with dislocations in iron // *Acta met.*— 1961.— 9, N 5.— P. 403—414.
241. *Shoeck G., Mondino M.* Internal friction due to interstitial-dislocation interaction in Ta // *J. Phys. Soc. Jap.* 1963.— 18, Suppl. 1.— P. 149—153.
242. *Mondino M., Seeger A.* On the interaction of foreign interstitial atoms with vacancies in α -Fe and group-V transition metals // *Scr. met.*— 1977.— 11, N 9.— P. 817—823.
243. *Weller M., Diehl J.* Internal friction studies on reactions of carbon and nitrogen with lattice defects in neutron irradiated iron // *Ibid.*— 1976.— 10, N 2.— P. 101—105.
244. *Rudy M. L., Huggins R. A.* Grain boundary segregation and the cold work peak in iron containing carbon and nitrogen // *Trans. Met. Soc. AIME.*— 1966.— 236, N 12.— P. 1662—1666.
245. *Boone D. H., Wert C. A.* Interstitial-dislocation interaction in niobium // *J. Phys. Soc. Jap.*— 1963.— 18, Suppl. 1.— P. 141—148.
246. *Seeger A., Weller M., Diehl J. et al.* The Snoek — Köster relaxation in niobium and tantalum containing oxygen // *Z. Metallk.*— 1982.— 73, N 1.— S. 1—20.
247. *Nowick A. S., Berry B. S.* Lognormal distribution function for describing anelastic and other relaxation processes // *J. Res. Dev.*— 1961.— 5, N 4.— P. 297—320.
248. *Саррак В. И., Суворова С. О.* 200-градусный максимум внутреннего трения и остаточные микронапряжения в мартенсите // Докл. АН СССР.— 1973.— 208, № 2.— С. 338—341.
249. *Blackwell R.* Internal friction effects in tempered martensite // *Nature.*— 1966.— 211, N 5050.— P. 733—734.
250. *McGrath J., Rawlings R.* A lognormal distribution of relaxation times in the 250 °C damping peak in steel // *Acta met.*— 1966.— 14, N 1.— P. 1—4.
251. *Petarra D. P., Beshers D. N.* Cold-work internal friction peak in iron // *Ibid.*— 1967.— 15, N 5.— P. 791—800.
252. *Heynal T., Kadeckova S., Novak V. et al.* Purification of iron to low carbon and nitrogen contents by annealing // *Gzech. J. Phys. B.*— 1977.— 27, N 11.— P. 1263—1275.
253. *Schoeck G.* Fricción debido a la interacción entre dislocaciones y átomos solutos // *Acta met.*— 1963.— 11, N 6.— P. 617—622.
254. *Ван Бюрен.* Дефекты в кристаллах.— М. : Изд-во иностр. лит., 1962.— 584 с.
255. *Sugeno T., Sakamoto K., Ino H.* Interstitial-dislocation interaction in cold-worked iron // *J. Phys. Soc. Jap.*— 1963.— 18, Suppl. 1.— P. 154—161.

256. *Mura T., Tamura I., Brittain S.* On the internal friction of cold worked and quenched martensitic iron and steel // *J. Appl. Phys.*— 1961. — 32, N 1. P. 92—96.
257. Головин С. А. Взаимодействие примесей с дислокациями в сплавных железах и релаксация Снука — Кестера // *ФММ.*— 1978.— 45, № 4.— С. 810.
258. Головин С. А., Тихонова И. В. Условия формирования максимума Снука Кестера при нагреве деформированных металлов // *Термич. обраб. и физика металлов.*— 1979.— Вып. 5.— С. 123—128.
259. *Cottrell A. H., Leak G. M.* Effect of quench aging on strain aging in iron // *J. Iron and Steel Inst.*— 1952.— 172, pt. 3.— P. 301—306.
260. *Leslie W. C., Fisher R. M., Sen N.* Morphology and crystal structure of carbides precipitated from solid solution in alpha iron // *Acta met.*— 1959.— 7, N 9 P. 632—644.
261. *Leslie W. C., Keh A. S.* An electron transmission study of the strain aging of iron // *J. Iron and Steel Inst.*— 1962.— 200, pt. 9.— P. 722—728.
262. *Van Thorne R. I., Thomas G.* Yielding and plastic flow in niobium // *Acta met* 1963.— 11, N 8.— P. 881—898.
263. *Andrew I. H., Trent E. M.* The quench-aging of steel // *J. Iron and Steel Inst.* 1938.— 138, N 11.— P. 241—288.
264. Белоус М. В., Москаленко Ю. Н., Недопако Д. П., Пермяков В. Г. Влияние пластической деформации на превращения при отпуске железо-углеродистых и железо-азотистых сплавов // *ФММ.*— 1968.— 26, № 4.— С. 747—752.
265. *Schoeck G.* The cold-work peak // *Scr. met.*— 1982.— 16, N 3.— P. 233—239.
266. *Kessler J. O.* Internal friction and defect interaction in germanium: theoretical // *Phys. Rev.*— 1957.— 106, N 4.— P. 654—658.
267. *Hasiguti R. R.* Internal friction due to diffusion of dislocation-kinks trapped by point defects // *J. Phys. Soc. Jap.*— 1963.— 18, Suppl. 1.— P. 114—118.
268. *Seeger A.* A theory of the Snoek — Köster relaxation (cold-work peak) in metals // *Phys. status solidi A.*— 1979.— 55, N 2.— P. 457—468.
269. *Takita K., Sakamoto K.* Low temperature internal friction peak and hydrogen cold-work peak in deformed α -iron // *Scr. met.*— 1976.— 10, N 5.— P. 399—403.
270. *Heller W. R.* Quantum effects in diffusion: internal friction due to hydrogen and deuterium dissolved in α -iron // *Acta met.*— 1961.— 9, N 6.— P. 600—613.
271. *Ritchie I. G., Dufresne J. F., Moser P.* Internal friction in deformed hydrogen-doped iron // *Phys. status solidi A.*— 1979.— 52, N 1.— P. 331—340.
272. *Hirth J. P.* Effects of hydrogen on the properties of iron and steel // *Met. Trans. A.*— 1980.— 11, N 6.— P. 861—890.
273. *Hirth J. P.* Introduction to the viewpoint set on the cold work peak // *Scr. met.*— 1982.— 16, N 4.— P. 221—223
274. *Keh T. S.* On the physical models of the cold-work (Snoek — Köster) internal-friction peaks in b. c. c. metals // *Ibid.*— P. 225—232.
275. *Seeger A.* The kink picture of dislocation mobility and dislocation-point-defect interactions // *J. Phys.*— 1981.— 42, N 10.— P. 201—228.
276. *Magalas L. R., Dufresne J. F., Moser P.* The Snoek — Köster relaxation in iron // *Ibid.*— P. 127—132.
277. Гаврилюк В. Г., Дузь В. А., Ягодзинский Ю. Н. Теоретическое и экспериментальное исследование релаксации Снука — Кестера.— Киев, 1983.— 46 с.— (Препринт / АН УССР. Ин-т металлофизики; № 7.83).
278. *Kronmüller H., Steeb H., König N.* Magnetic disaccommodation of hydrogen and dislocations on metals // *Nuovo Cim. B.*— 1973.— 33, N 1.— P. 205—225.
279. *Dufresne J. E., Seeger A., Groh P., Moser P.* Hydrogen relaxation in α -iron // *Phys. status solidi A.*— 1976.— 36, N 2.— P. 579—583.
280. Алевфельд Г. Энтропийный вклад в силу трения для цепочки перегибов // Актуальные вопросы теории дислокаций / Под ред. А. Н. Орлова. М.: Мир, 1968.— С. 29—48.
281. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций.— М.: Атомиздат, 1972.— 599 с.
282. *Sun Z. Q., Ke T. S.* Interaction between a moving kink and the point defects migrating along the kink // *Scr. met.*— 1981.— 15, N 7.— P. 763—767.
283. Орлов А. Н. Взаимодействие атомов примеси с перегибами на движущихся дислокациях // *ФГТ.*— 1980.— 22, № 12.— С. 3580—3585.

284. *Чандрасекар С.* Стохастические проблемы в физике и астрономии. — М. : Изд. во иностр. лит., 1947.
285. *Смирнов А. А.* Теория диффузии в сплавах внедрения. — Киев : Наук. думка, 1982. — 168 с.
286. *Курант Р., Гильберт Д.* Методы математической физики. — М. : ГИИП, 1937. — Т. 1. 525 с.
287. *Miner R. E., Gibala R., Hultgren F. A.* An application of the Schoeck theory to the cold-work internal friction peak in α -iron // *Acta met.* — 1976. — 24, N 3. — P. 233—239.
288. *Мак-Лин.* Границы зерен в металлах. — М. : Metallurgizdat, 1960. — 322 с.
289. *King H. W.* Quantitative size-factors for interstitial solid solutions // *J. Math. Sci.* — 1971. — 6, N 9. — P. 1157—1167.
290. *Фаст Дж. Д.* Взаимодействие металлов с газами : В 2-х т. — М. : Metallurgiya, 1975. — Т. 2. 350 с.
291. *Buchanan L. E., Kennedy R.* Effect of manganese and chromium on cold-work peak in iron // *Intern. frict. and ultrason. attenuat. crystal. solids* / Ed. by D. Lenz, K. Lücke. — Berlin etc. : Springer, 1975. — Vol. 1. — P. 362—368.
292. *Lagenberg G., Josefsson A.* Influence of grain boundaries on the behaviour of carbon and nitrogen in α -iron // *Acta met.* — 1955. — 3, N 5. — P. 236—244.
293. *Stark Ph., Averbach B. L., Cohen M.* Influence of microstructure on the carbon damping peak in iron-carbon alloys // *Ibid.* — 1958. — 6, N 3. — P. 149—155.
294. *Swartz J. C., Shilling J. W., Schwooble A. J.* Dipolar Strains of C and N in alpha-iron // *Ibid.* — 1968. — 16, N 11. — P. 1359—1364.
295. *Swartz J. C.* Effects of microstructure on the Snoek relaxation // *Ibid.* — 1969. — 17, N 12. — P. 1511—1515.
296. *Ferro-Milone A., Mezetti F.* On the effect of grain on the internal friction peak due to interstitials // *Intern. frict. and ultrason. attenuat. crystal. solids* / Ed. by D. Lenz, K. Lücke. — Berlin etc. : Springer, 1975. — Vol. 1. — P. 298—306.
297. *Langford G., Leslie W., Sober R., Nagata R.* Plastic flow in binary substitutional alloys of b. c. c. iron — effects of wire drawing and alloy content on work hardening and ductility // *Met. Trans. A.* — 1972. — 3, N 7. — P. 1843—1849.
298. *Stoloff N. S., Davies R. G., Ku R. C.* Low temperature yielding and fracture in Fe—Co and Fe—V alloys // *Trans. AIME.* — 1965. — 233, N 8. — P. 1500—1508.
299. *Столофф Н. С.* Влияние легирования на характеристики разрушения // *Разрушение.* — 1976. — 6. — С. 11—89.
300. *Гриднев В. Н., Гаврилюк В. Г., Кушнарева Н. П., Прокопенко В. Г.* Влияние легирующих элементов на высоту 200° пика внутреннего трения в холоднодеформированной стали // *ФММ.* — 1976. — 42, № 3. — С. 578—582.
301. *Криштал М. А., Головин С. А.* Внутреннее трение упрочненной стали // *Там же.* — 1962. — 14, № 6. — С. 913—916.
302. *Зубов В. Я., Чупракова Н. В.* Влияние содержания углерода и условий термообработки на упрочнение проволоки при волочении // *Стал. канаты.* — 1973. — Вып. 10. — С. 269—273.
303. *Гаврилюк В. Г., Дузь В. А., Крымчанский И. И., Терских С. А.* Связь величины релаксации Снука — Кестера и релаксационной стойкости в холоднодеформированной стали // *ФММ.* — 1984. — 58, № 6. — С. 1224—1226.
304. *Зубов В. Я., Красильников В. Н.* Релаксационная стойкость и циклическая прочность холоднотянутой проволоки. — М. : Metallurgiya, 1970. — 186 с.
305. *Lipson H., Petch N. J.* The crystal structure of cementite Fe_3C // *J. Iron and Steel Inst.* — 1940. — 142, N 1. — P. 95—106.
306. *Ляшенко Б. Г., Сорокин Л. М.* Определение положения углерода в цементите нейтронографическим методом // *Кристаллография.* — 1963. — 8, № 3. — С. 382—387.
307. *Goldschmidt H. J.* The structure of carbides in alloy steels // *J. Iron. and Steel Inst.* — 1948. — 150, N 12. — P. 147—159.
308. *Embury J. D., Fisher R. M.* The structure and properties of drawn pearlite // *Acta met.* — 1966. — 14, N 2. — P. 147—159.
309. *Gensamer M., Rearsall E. B., Pellini W. S., Low J. R.* Tensile properties of steel // *Trans. Amer. Soc. Met.* — 1942. — 30, N 8. — P. 983—1019.
310. *Roberts C. S., Carruthers R. C., Averbach B. L.* The initiation of plastic strain in plain carbon steels // *Ibid.* — 1952. — 44, N 2. — P. 1150.

311. Дорн Д. У., Старр С. Д. Влияние дисперсных выделений на механические свойства // Структура металлов и свойства.— М. : Metallurgizdat, 1957.— С. 76—97.
312. Mott N. F., Nabarro F. R. N. An attempt to estimate the degree of precipitation hardening with a simple model // Proc. Phys. Soc.— 1940.— 52, N 1.— P. 85—89.
313. Mott N. F. Atomic Physics and strength of metals // J. Inst. Met.— 1946.— 62, pt. 2.— P. 367—384.
314. Orowan E. Discussion. Symposium on internal stresses.— London : Inst. Met. 1947.— 451 p.
315. Fisher J. C., Hart E. W., Pry R. H. The hardening of metal crystals by precipitate particles // Acta met.— 1953.— 1, N 5.— P. 336—339.
316. Wilson D. V., Konan Y. A. Work hardening in a steel containing a coarse dispersion of cementite particles // Ibid.— 1964.— 12, N 5.— P. 617—628.
317. Anand L., Gurland J. Strain hardening of spheroidized high carbon steels // Ibid.— 1976.— 24, N 10.— P. 901—909.
318. Ansell G. S., Lenel F. V. Criteria for yielding of dispersion strengthened alloys // Ibid.— 1960.— 8, N 9.— P. 612—616.
319. Heslop J., Petch N. J. The stress to move a free dislocation in alpha iron // Phil. Mag.— 1956.— 1, N 9.— P. 866—873.
320. Embury J. D., Keh A. S., Fisher R. M. Substructural strengthening in materials subject to large plastic strains // Trans. Met. Soc. AIME.— 1966.— 236, N 9.— P. 1252—1260.
321. Гриднев В. Н., Гаврилюк В. Г., Мешков Ю. Я., Яремчук В. В. Электронномикроскопическое исследование структурных изменений при волочении проволоки // Стал. канаты.— 1967.— Вып. 4.— С. 348—353.
322. Pitsch W. Die kristallographischen Eigenschaften der Zementitausscheidung im Austenite // Arch. Eisenhüttenw.— 1963.— 34, H. 5.— S. 381—390.
323. Andrews K. W. The structure of cementite and its relation to ferrite and epsilon carbide // Acta met.— 1964.— 12, N 8.— P. 921—929.
324. Мешков Ю. Я. Новая методика построения маршрута волочения стальной проволоки // Черметинформация.— Сер. 8.— 1965, инф. 10.— С. 3—6.
325. Туленков К. И., Злотников М. И., Бобылева С. Ф. Прочность холоднотянутой стальной проволоки // Сталь.— 1956.— № 9.— С. 821—823.
326. Гриднев В. Н., Мешков Ю. Я., Пахаренко Г. А., Петров Ю. Н. Зависимость предела прочности от структуры перлитной стали // Пробл. прочности.— 1972.— № 1.— С. 66—69.
327. Гриднев В. Н., Гаврилюк В. Г., Мешков Ю. Я. О связи прочности холоднодеформированной стали с ее структурой // Металлофизика.— 1968.— Вып. 23.— С. 43—46.
328. Toshiko T., Michihiko N. Flow stress and work hardening of pearlitic steel // Trans. Jap. Inst. Met.— 1970.— 11, N 2.— P. 113—119.
329. Li J. C. M. Petch relation and grain boundary sources // Trans. Met. Soc. AIME.— 1963.— 227, N 1.— P. 239—247.
330. Гриднев В. Н., Гаврилюк В. Г., Мешков Ю. Я. Прочность и пластичность холоднодеформированной стали.— Киев : Наук. думка, 1974.— 232 с.
331. Langford G., Cohen M. Strain hardening of iron by severe plastic deformation // Trans. Amer. Soc. Met.— 1969.— 62, N 3.— P. 623—638.
332. Langford G. A study of the deformation of patented steel wire // Met. Trans.— 1970.— 1, N 2.— P. 465—477.
333. Langford G. Deformation of pearlite // Ibid.— 1977.— 8, N 6.— P. 861—875.
334. Liu C. T., Gurland J. The strengthening mechanism in spheroidized carbon steels // Trans. Met. Soc. AIME.— 1968.— 242, N 8.— P. 1535—1542.
335. Liu C. T., Gurland J. The fracture behavior of spheroidized carbon steels // Trans. Amer. Soc. Met.— 1968.— 61, N 1.— P. 156—167.
336. Стародубов Н. Ф., Флоров В. К., Децюра К. Я. Диаграмма прочности естественных компонентов на основе углеродистых доэвтектоидных сталей // МнТОМ.— 1978.— № 11.— С. 49—51.
337. Лизунов В. Н. Структура и свойства естественно-композиционной стали // Там же.— 1974.— № 8.— С. 52—56.

338. Гаврилюк В. Г., Мешков Ю. Я., Ошкадеров С. П. К вопросу о стали как естественно армированном композиционном материале // Там же.— 1978.— № 11.— С. 52—54.
339. Keh A. S. Interfections and plastic deformation of cementite in steel // Acta met.— 1963.— 11, N 11.— P. 1101—1103.
340. Maurer K., Warrington D. H. Deformation of cementation // Phil. Mag.— 1967.— 15, N 134.— P. 321—327.
341. Inoue A., Ogura T., Masumoto T. Dislocations structure of cementite in cold-rolled carbon steels // J. Jap. Inst. Met.— 1973.— 37, N 8.— P. 875—882.
342. Иноуэ А., Огура Т., Масумото Т. Дефекты решетки и поведение цементита при деформации и разрушении стали // Bull. Jap. Inst. Met.— 1974.— 13, N 9.— P. 653—664.
343. Inoue A., Ogura T., Masumoto T. Microstructures of deformation and fracture of cementite in pearlitic carbon steels strained at various temperatures // Met. Trans. A.— 1977.— 8, N 11.— P. 1689—1695.
344. Inoue A., Ogura T., Masumoto T., Imai Ju. Electron diffraction on strained cementite in steels // Tetsu to hagane.— 1975.— 61, N 10.— P. 149—159.
345. Потемкин К. Д. Термическая обработка и волочение высокопрочной проволоки.— М.: Металлургиздат, 1963.— 120 с.
346. Pickering F. B. Some aspects of the relationship between microstructure and mechanical properties // Iron and Steel.— 1965.— 38, N 3.— P. 110—117.
347. Белоус М. В., Черепин В. Т. Изменения в карбидной фазе стали под влиянием холодной пластической деформации // ФММ.— 1961.— 12, № 5.— С. 685—692.
348. Белоус М. В., Черепин В. Т. Изменения в карбидной фазе стали под влиянием холодной пластической деформации // Там же.— 1962.— 14, № 1.— С. 48—54.
349. Апаев Б. А. К вопросу о магнитном эффекте на кривых в районе температуры 260—270 °С, построенных с отпущенных и деформированных образцов // Там же.— 1957.— 4, № 2.— С. 267—277.
350. Ерофеев В. М., Дейч И. С., Апаев Б. А. Рентгенографическое исследование карбидного осадка деформированной и отпущенной углеродистой стали // Там же.— 1977.— 14, № 1.— С. 116—121.
351. Gridnev V. N., Gavriljuk V. G., Dekhtjar I. Ya. et al. Investigation of carbide phase in strained steel by the method of nuclear gamma resonance // Phys. status solidi A.— 1972.— 14, N 2.— P. 689—694.
352. Gridnev V. N., Gavriljuk V. G., Nemoskalenko V. V. et al. Mössbauer effect in deformed Fe—C alloys // Ibid.— 1975.— 31, N 1.— P. 201—210.
353. Гаврилюк В. Г. Исследование состояния цементита в холоднодеформированной стали методом ядерного гамма-резонанса // ФММ.— 1978.— 45, № 5.— С. 968—980.
354. Preston R. S., Hanna S. S., Heberle J. Mössbauer effect in metallic iron // Phys. Rev. A.— 1962.— 128, N 5.— P. 2207—2218.
355. Foct J., Dubois J. M., Le Caer G. Etude par spectrometrie Mossbauer des phases interstitielles ϵ // J. Phys.— 1974.— 35, N 2.— P. 493—496.
356. Квашнина Л. Б., Кривоглаз М. А. Мессбауэровские спектры в кристаллах, содержащих дефекты // ФММ.— 1967.— 23, № 1.— С. 3—14.
357. Andrew I. H., Trent E. M. The quench-aging of steel // J. Iron and Steel Inst.— 1938.— 138, N 11.— P. 241—288.
358. Котмпелл А. Х. Дислокации и пластическое течение в кристаллах.— М.: Металлургиздат, 1958.— 267 с.
359. Dijkstra L. J. Precipitation phenomena in the solid solutions of nitrogen and carbon in alpha iron below the eutectoid temperature // Trans. Met. Soc. AIME.— 1949.— 185, N 3.— P. 252—258.
360. Wilson D. V. Effect of plastic deformation on carbide precipitation in steel // Acta met.— 1957.— 5, N 6.— P. 293—302.
361. Wert C. A. Solubility of cementite in alpha-iron // Trans Met. Soc. AIME.— 1950.— 188, N 11.— P. 1242—1244.
362. Smith R. P. The diffusivity and solubility of carbon in alpha-iron // Ibid.— 1962.— 224, N 2.— P. 105—111.
363. Johnson R. A., Diens G. I., Damask A. C. Calculations of the energy and migration characteristics of carbon and nitrogen in α -iron and vanadium // Acta met.— 1964.— 12, N 11.— P. 1215—1224.

364. Swartz J. C. The solubility of cementite precipitates in alpha-iron // Trans. Met. Soc. AIME.— 1967.— 239, N 1.— P. 68—75.
365. Гаврилюк В. Г., Прокопенко В. Г., Разумов О. Н. Мессбауэровское исследование структурных изменений при деформации стали // Металлофизика.— 1977. Вып. 70.— С. 73—76.
366. Гриднев В. Н., Гаврилюк В. Г., Немошкаленко В. В. и др. Влияние легирующих элементов на распад цементита при пластической деформации стали // Докл. АН СССР.— 1977.— 236, № 4.— С. 857—860.
367. Gavriliuk V. G., Prokopenko V. G., Razumov O. N. Mössbauer study of the effect of alloying elements on the carbide phase in cold-worked steel // Phys. status solidi A.— 1979.— 53, N 1.— P. 147—153.
368. Гриднев В. Н., Гаврилюк В. Г., Полушкин Ю. А. Распределение углерода в деформированной стали // Докл. АН УССР. Сер. А.— 1980.— № 2.— С. 89—93.
369. Humphreys J. H., Plumtree A., Bratina W. J. Dislocation interstitial interactions in an iron — 0.05 % C alloy // Acta met.— 1969.— 17, N 6.— P. 775—781.
370. Гаврилюк В. Г., Герцирикен Д. С., Полушкин Ю. А., Фальченко В. М. Механизм распада цементита при пластической деформации стали // ФММ.— 1981.— 51, № 1.— С. 147—152.
371. Young C. M., Anderson L. J., Sherby O. D. On the steady state flow stress of iron at low temperature and large strains // Met. Trans. A.— 1974.— 5, N 2.— P. 519—520.
372. Gil-Sevillano J., Aernoudt E. On the influence of the mode of deformation on the hardening of iron at low temperature and large strains // Ibid.— 1975.— 6, N 11.— P. 2163—2165.
373. Aernoudt E., Gil-Sevillano J. Influence of the mode of deformation on the hardening of ferritic and pearlitic carbon steels at large strains // J. Iron and Steel Inst.— 1978.— 10, N 5.— P. 718—723.
374. Бунин К. П., Баранов А. А., Погребной Э. Н. Графитизация стали.— Киев : Изд-во АН УССР, 1961.— 86 с.
375. Саррак В. И., Суворова С. О., Ширяев В. И. Взаимодействие дислокаций с атомами внедрения и свойства железа и стали // Взаимодействие между дислокациями и атомами примесей и свойства металлов.— Тула : Тул. политехн. ин-т, 1974.— С. 20—38.
376. Белоус М. В. Диаграмма распределения углерода по состояниям при отпуске закаленных железоуглеродистых сплавов // ФММ.— 1969.— 28, № 6.— С. 1133—1135.
377. Саррак В. И., Суворова С. О., Энтин Р. И. О взаимодействии дислокаций с атомами углерода в мартенсите // Пробл. металловедения и физики металлов.— 1968.— № 9.— С. 151—157.
378. Белоус М. В., Кочешков В. П., Пермяков В. Г. Некоторые особенности фазовых превращений при отпуске и холодной пластической деформации сплавов Fe — C // ФММ.— 1969.— 27, № 2.— С. 358—360.
379. Jack D. H., Jack K. H. Carbides and nitrides in steel // Mater. Sci. and Eng.— 1973.— 11, N 1.— P. 1—27.
380. Потемкин К. Д. Пути повышения прочностных свойств проволоки // Стал. канаты.— 1966.— Вып. 3.— С. 402—407.
381. Гриднев В. Н., Гаврилюк В. Г., Надутов В. М. Мессбауэровское исследование распределения углерода и легирующих элементов в холоднодеформированной стали // Докл. АН СССР.— 1980.— 251, № 4.— С. 855.
382. Гриднев В. Н., Гаврилюк В. Г., Надутов В. М., Полушкин Ю. А. Перераспределение углерода и легирующих элементов при пластической деформации и последующем нагреве стали // ФММ.— 1980.— 50, № 3.— С. 582—587.
383. Волосевский П. Ю., Гаврилюк В. Г., Петров Ю. Н., Полушкин Ю. А. Электронномикроскопическое исследование структурных изменений при нагреве холоднодеформированной стали // Металлофизика.— 1977.— Вып. 69.— С. 71—77.
384. Гаврилюк В. Г., Полушкин Ю. А. и др. Структурные изменения при нагреве деформированной стали // Там же.— 1976.— Вып. 63.— С. 32—39.
385. Гриднев В. Н., Мешков Ю. Я., Ошкадеров С. П., Трефилов В. Т. Физические основы электротермического упрочнения стали.— Киев : Наук. думка 1973.— 336 с.

386. *Зубов В. Я., Грачев С. В., Шалдыбин В. П., Мальцева Л. А.* Влияние способа выплавки на свойства высокопрочной проволоки // *Стал. канаты.*— 1969, — Вып. 6.— С. 264—267.
387. *Голубков В. М., Ильина В. А., Крицкая В. К. и др.* Изучение физических факторов, определяющих упрочнение легированного железа // *Пробл. металловедения и физики металлов.*— 1958.— № 5.— С. 433—461.
388. *Ильина В. А., Каминский Э. З., Крицкая В. К., Энтин Р. И.* Изучение физических факторов, определяющих упрочнение и разупрочнение железа и стали при деформации // *Там же.*— 1952.— 3.— С. 178—200.
389. *А. с. 472161 СССР, МКИ C22 с 39/10.* Сталь / *В. Н. Гриднев, В. Г. Гаврилюк, Ю. Я. Мешков и др.* // *Открытия. Изобретения.*— 1975.— № 20.
390. *Davenport A. T., Honeycombe R. W. K.* Precipitation of carbides at $\gamma \rightarrow \alpha$ boundaries in alloy steels // *Proc. Roy. Soc. A.*— 1971.— 323, N 1549.— P. 191—205.
391. *Honeycombe R. W. K., Pickering F. B.* Ferrite and bainite in alloy steels // *Met. Trans.*— 1972.— 3, N 5.— P. 1099—1112.
392. *Гаврилюк В. Г., Крымчанский И. И., Семавина А. Н., Терских С. А.* Исследование предела упругости холоднодеформированной стали // *Пробл. прочности.*— 1981.— № 5.— С. 83—93.
393. *Кидин И. Н., Штрель М. А., Рыльников Д. С.* Упрочнение железохромистых сплавов фазовым наклепом // *МитОМ.*— 1962.— № 9.— С. 8—13.
394. *Лариов Л. Н., Засимчук О. Е., Кутихина Ж. Я.* Вплив попереднього повернення на кінетику рекристалізації деформованих металів // *УРЖ.*— 1965.— 10, № 8.— С. 899—905.
395. *Гриднев В. Н., Ивасишин О. М., Мешков Ю. Я., Ошкадеров С. П.* К вопросу о природе дорекристаллизационного теплового эффекта при отпуске деформированных сталей // *Металлофизика.*— 1975.— Вып. 61.— С. 98—101.
396. *Юрченко Ю. Ф.* Изменение теплосодержания при заживлении дефектов в пластически деформированных металлах // *Там же.*— С. 35—42.
397. *Волосевич П. Ю., Гаврилюк В. Г., Полушкин Ю. А., Шнайдер Ю. Б.* Влияние ванадия на структурную стабильность стали при испытаниях на длительную прочность // *Металлофизика.*— 1980.— 2, № 4.— С. 49—54.
398. *Holub J., Pech R., Voboril J.* Vpliv vanady na teceni nizkolegovanych Cr—Mo—V oceli // *Kovove mater.*— 1977.— 15, N 4.— S. 419—430.
399. *Von der Steinen, Endineer S., Horu E., Pries G.* Untersuchungen an Stählen mit red. 0 5 % C und geringen Zusatz von Vana din oder Niob // *Stahl und Eisen.*— 1975.— N 25.— S. 209—215.
400. *Гарофало Ф.* Законы ползучести и длительной прочности металлов.— М. : *Металлургия*, 1968.— 304 с.