

ДИСКУССИОННЫЕ СООБЩЕНИЯ

PACS numbers: 61.05.cp, 61.50.Ks, 61.72.Bb, 61.72.Dd, 61.72.S-, 81.30.Kf, 81.40.Ef

К вопросу о природе тетрагональности мартенсита

В. А. Лободюк, Ю. Я. Мешков

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Академика Вернадского, 36,
03142 Киев, Украина*

Рассмотрена тетрагональность мартенсита в углеродистых сталях; проведён анализ имеющихся литературных данных. Введено понятие предельной или идеальной тетрагональности и вычислена её величина. Показано, что реальная тетрагональность, определяемая рентгенографически, есть некоторая усреднённая по всему объёму мартенситной фазы величина. Предложено объяснение так называемого кубического мартенсита, а также «нормальной» и «аномально низкой» тетрагональности в сталях.

Ключевые слова: углеродистая сталь, мартенсит, аустенит, параметры решётки, тетрагональность, октаэдрическая пора, искажение.

Розглянуто тетрагональність мартенситу у вуглецевих сталях і проведено аналізу наявних літературних даних. Введено поняття граничної або ідеальної тетрагональності та розраховано її величину. Показано, що реальна тетрагональність, яку визначають методами рентгенографії, є деякою усередненою по всьому об'єму мартенситної фази величиною. Запропоновано пояснення так званого кубічного мартенситу, а також «нормальної» та «аномально низької» тетрагональності у сталях.

Ключові слова: вуглецева сталь, мартенсит, аустеніт, параметри ґратниці, тетрагональність, октаедрична пора, спотворення.

Tetragonality of the martensite in carbon steels is considered, and analysis of the available publication data is fulfilled. The concept of the limiting or ideal

Corresponding author: Valentyn Andriyovych Lobodyuk
E-mail: lobody@ipm.kiev.ua

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: V. A. Lobodyuk and Yu. Ya. Meshkov, On the Issue of the Nature of Tetragonality of a Martensite, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 9: 1281–1298 (2017) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.39.09.1281.

tetragonality is introduced, and its value is calculated. As shown, the real tetragonality determined by x-ray method is some value averaged over a whole volume of the martensitic phase. Explanations of the so-called cubic martensite as well as the 'normal' and 'anomalously low' tetragonality in steels are offered.

Key words: carbon steel, martensite, austenite, lattice parameters, tetragonality, octahedral pore, distortion.

(Получено 23 марта 2017 г.)

1. ВСТУПЛЕНИЕ

Тетрагональность решётки мартенсита железоуглеродистых закалённых сплавов во всех работах, посвящённых исследованию кристаллической структуры мартенсита в сталях, однозначно трактуется как результат искажения ОЦК-решётки α -фазы в результате внедрения атомов углерода в октаэдрические поры по оси c [1–5]. Поскольку ограниченная растворимость углерода в аустените не позволяет обеспечить каждую из элементарных ячеек мартенсита «собственным» атомом углерода, то в своём большинстве они лишены такого источника тетрагональности и сохраняют кубическую симметрию.

Поэтому отмечаемое экспериментально значение параметра c/a , по сути, имеет смысл средней (по всему объёму мартенситной фазы) статистической величины. Из этого вытекает, что зависимость параметра тетрагональности c/a от концентрации углерода в мартенсите не отражает напрямую физическую природу тетрагональности в том смысле, что для определённого содержания углерода параметр c/a не соответствует тетрагональности кристаллической решётки мартенсита, одинаковой по всему кристаллу. Отсюда правомерно возникает вопрос о величине физически реальной степени локальной тетрагональности, как предельно возможной для той конкретной элементарной ячейки мартенсита, в которой размещается внедрённый атом С. Определив величину такой «идеальной» тетрагональности $(c/a)_{ид}$, можно представить более реалистичную картину формирования сугубо неоднородной тетрагональности по кристаллу мартенсита и на этой основе оценить некоторые важные последствия для физических свойств мартенсита закалённой стали. В этом заключается постановка задачи данного исследования.

2. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ РЕНТГЕНОВСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕТРАГОНАЛЬНОСТИ РЕШЁТКИ МАРТЕНСИТА

Является общепринятым представлением, что возникающий в угле-

родистых сталях мартенсит имеет тетрагональную решётку, а отношение осей c/a зависит от концентрации углерода [1–5]. На основании экспериментальных результатов установлена следующая эмпирическая зависимость величины c/a от концентрации углерода [5]:

$$c/a = 1 + \gamma p, \quad (1)$$

где параметры c и a тетрагональной решётки мартенсита следующим образом соотносятся с параметром a_0 ОЦК-решётки α -железа:

$$c = a_0 + \alpha p, \quad a = a_0 - \beta p. \quad (2)$$

В этих зависимостях $a_0 = 2,866 \text{ \AA}$, p — содержание углерода в % масс., $\gamma = 0,046 \pm 0,001$, $\alpha = 0,116 \pm 0,002$, $\beta = 0,013 \pm 0,002$.

Графическая зависимость отношения c/a тетрагональной решётки от концентрации углерода в стали представлена на рис. 1 [4]. Как видно из рисунка, отношение c/a практически линейно растёт с увеличением концентрации углерода, хотя некоторое отклонение от линейности наблюдается для содержания 0,8–1,2% масс. С. Это

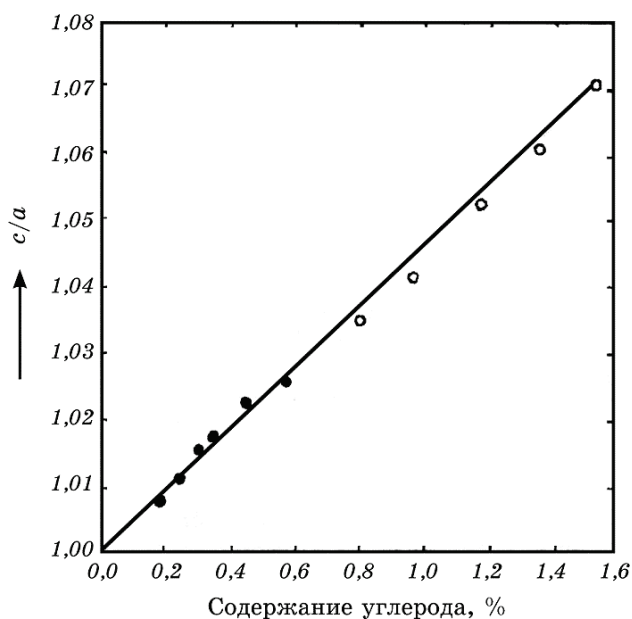


Рис. 1. Зависимость отношения c/a от концентрации углерода в стали (по данным [2, 3]).

Fig. 1. Dependence of the c/a relation on the carbon concentration in steel (based on data of Refs. [2, 3]).

может быть связано с тем, что на графике нанесены экспериментальные результаты, полученные разными авторами [2, 3].

Для определения тетрагональности наиболее часто использовали рентгенографический метод. Авторы всех проведённых исследований отмечают большую размытость дифракционных линий мартенсита, что затрудняет определение точного значения параметров. Такая размытость может быть обусловлена рядом причин: неоднородностью твёрдого раствора, слиянием дублетов тетрагональной решётки мартенсита, малыми размерами областей когерентного рассеяния и напряжениями второго рода [4]. Роль этих факторов различна и зависит от термообработки и температурной области её проведения. Но поскольку все они могут влиять одновременно, то это существенно усложняет выяснение причин уширения дифракционных линий на рентгенограммах и влияет на точность определения их положения.

Линии тетрагональной структуры (200)–(020) и (002), по которым наиболее часто определяют параметры решётки α -фазы (a и c) и степень тетрагональности, имеют малую интенсивность и большую ширину (размытость), что затрудняет измерение их точного положения. Линии (110) и (101)–(011) из-за размытости перекрываются и их трудно разделять. Для разделения дублетных линий наиболее часто использовали метод фотометрирования. Способ разделения уширенной дифракционной линии на отдельные составляющие после её фотометрирования приведён, например, в [6].

Необходимо также отметить, что для таких исследований использовали немонахроматизированное рентгеновское излучение и применяли рентгеновские камеры небольшого диаметра (57,3 мм). Эти факторы также существенно затрудняют измерение точных положений указанных линий и, соответственно, определение параметров c , a и отношения c/a .

В работе [2] провели рентгенографические исследования (камера Дебая диаметром 57,3 мм, железное излучение) кристаллической структуры и параметров решётки мартенсита, возникающего в малоуглеродистых (0,19–0,57% масс.) сталях, легированных Mn (5,50–9,18% масс.) и Ni (1,62–5,50% масс.) для понижения мартенситной точки и предотвращения распада мартенсита в процессе закалки. По полученным рентгенограммам определили расстояния между линиями мартенсита (200)–(020) и (002) в зависимости от содержания углерода. Авторы отмечают значительную размытость этих линий, но все же смогли определить расстояния между ними. При увеличении содержания углерода от 0,19 до 0,57% масс. расстояния между линиями (200)–(020)_М и (002)_М изменяются, соответственно, от 0,4 мм до 1,3 мм, а отношение c/a растёт от 1,002 (0,19% масс. С) до 1,026 (0,57% масс. С).

На выделенных порошках мартенсита сталей, содержащих

(0,80–1,51)% масс. С, провели рентгенографические исследования зависимости параметров решётки мартенсита c и a от концентрации углерода и определили соответствующее отношение c/a [3]. Использование порошков позволило существенно уменьшить размытость линий мартенсита и получить чётко разделённый дублет (110)–(011). В таблице 1, взятой из этой работы, приведены соответствующие величины a , c и c/a . Как видно из таблицы, разность параметра c для стали с 0,80% масс. С и для стали с 1,51% масс. С составляет всего 0,089 Å, а отношение c/a растёт от 1,037 до 1,070 соответственно. К сожалению, и в этой работе не приводится оценка точности измерения параметров. Поскольку для рентгеносъёмки использовали камеру с диаметром 57,3 мм, эта точность невысока, тем более что использовали немонохроматизированное излучение. Следует также отметить, что содержание углерода в выделенных порошках мартенсита не контролировалось (не проводили химический анализ) — в табл. 1 приведён состав сталей в исходном состоянии (в массивных образцах).

По изменению интенсивности рентгеновских линий с различными индексами в этой работе провели и оценку среднеквадратичных смещений атомов от положения равновесия вдоль осей a и c [3]. Оказалось, что величина смещений в направлении оси c составляет 0,052 Å, а вдоль оси a — 0,025 Å.

Увеличенные значения смещений атомов из узлов решётки вдоль направления $[001]_M$ обнаружили и при рентгенографических исследованиях интенсивности линий дублетов (011,101)–(110), (002)–(200,020), (112)–(211,121) мартенсита, возникшего в стали с 1,3% масс. С, закалённой от 1150°C [7]. По проведённым оценкам величина среднеквадратичных смещений вдоль направления $[001]_M$ составляет 0,15 Å. Для мартенсита стали с 1,57% масс. С получили значение этих смещений, равное 0,18 Å [8].

Таким образом, оказалось, что величина смещения зависит от содержания углерода в стали, и именно оно определяет среднее зна-

ТАБЛИЦА 1. Зависимость параметров тетрагональной решётки и отношения c/a от концентрации углерода.

TABLE 1. Dependences of tetragonal-lattice parameters and relation c/a on the carbon concentration.

С, %	a , Å	c , Å	c/a	c/a по Курдюмову
0,8	2,854	2,953	1,035	1,037
0,98	2,852	2,973	1,042	1,045
1,16	2,851	3,001	1,053	1,054
1,33	2,848	3,021	1,061	1,062
1,51	2,844	3,042	1,070	1,070

чение параметра c и, соответственно, величину отношения c/a тетрагональной решётки мартенсита, возникающего в углеродистых сталях.

Появление тетрагональности мартенсита в углеродистых сталях можно объяснить следующим образом. При внедрении атомов углерода в октаэдрические поры (вдоль направлений $[100]_M$, $[010]_M$, $[001]_M$ ОЦК-решётки) происходит равномерное увеличение параметра решётки, но структура мартенсита (определённая рентгенографическим методом) в среднем остаётся кубической. Для появления тетрагональности необходимо преимущественное расположение атомов углерода вдоль направления $[001]_M$. Оно выбирается механизмом мартенситного превращения ГЦК-структуры в ОЦК-структуру — деформацией Бейна, при которой происходит перестройка ГЦК-решётки аустенита в тетрагональную объёмно-центрированную (ОЦТ) решётку мартенсита. Перестройка должна сопровождаться упорядочением по углероду. Возможность такого упорядочения при мартенситном превращении в углеродистых сталях была надёжно показана в работах [9, 10].

Если заняты все октаэдрические поры по оси $[001]_M$ (при концентрации 9,6% масс. углерода), возникшая тетрагональная решётка должна иметь максимальное отношение $c/a \cong 1,40$. Но поскольку содержание углерода в стали может изменяться от 0,1 до 1,7% масс., не все такие поры заняты, и в соседних элементарных ячейках (где нет атомов углерода) происходят определённые смещения атомов железа вдоль оси c , тем меньшие, чем дальше они расположены относительно конкретной ячейки с углеродом. Рентгенографически же определяется некоторое среднее значение параметра c и вычисляется соответствующее среднее отношение $(c/a)_{cp}$. Таким образом, это отношение уменьшается при изменении содержания углерода в стали от некоторого максимального значения (при наибольшей возможной концентрации углерода) до минимального $c/a = 1$ (при 0% масс. С). Параметр c и отношение c/a определяются, по сути, смещениями атомов железа вдоль направления $[001]_M$ и, естественно, зависят от общей концентрации углерода в стали. Эти смещения определяются расстоянием от ячейки, содержащей атом углерода.

Возникновение упорядоченного расположения атомов углерода при закалке стали надёжно подтверждается и результатами исследования влияния облучения нейтронами и электронами высокой энергии на тетрагональность мартенсита (на перераспределение атомов С) [11, 12]. Рентгенографически показали, что при облучении возникает неупорядоченное расположение атомов углерода: исчезает тетрагональность, решётка мартенсита становится ОЦК. Однако уже при выдержке при комнатной температуре происходит упорядочение (атомов углерода) и возникает тетрагональность.

Этот переход «упорядоченное состояние ↔ неупорядоченное» можно наблюдать многократно при изменении температуры в интервале -45 – $+20^{\circ}\text{C}$.

Ещё один фактор, который может влиять на «среднюю» тетрагональность, — это уход атомов углерода на дислокации, возникшие, например, при деформации [13].

Следует также отметить, что существование в углеродистых сталях кубического мартенсита было установлено ещё в 1927 году в работах японского исследователя Хонда [14].

3. МОДЕЛЬ «ИДЕАЛЬНОЙ ТЕТРАГОНАЛЬНОСТИ» РЕШЁТКИ МАРТЕНСИТА

Выше было показано, что традиционное представление о концентрационной зависимости параметра c/a от содержания углерода в мартенсите в виде линейного роста степени тетрагональности c/a по мере увеличения количества углерода в α -железе, по сути, ведёт к искажению физической картины явления тетрагональности как такового, поскольку само это явление вызывается ничем иным, как фактом присутствия «лишнего» атома углерода в конкретной элементарной ячейке α -железа, создающего в ней реальное искажение её формы, что влечёт за собой определённые изменения в соседних ячейках кристалла. Величина этих искажений постепенно снижается по мере удаления от той ячейки, в которой атом углерода физически присутствует. Естественно, возникает вопрос о максимально возможной локальной степени тетрагональности в конкретной элементарной ячейке, содержащей в одной из своих октаэдрических пор один атом углерода. Назовём эту ситуацию «идеальной тетрагональностью» решётки мартенсита $(c/a)_{\text{ид}}$ и попытаемся её каким-то образом вычислить и обосновать.

Максимально возможную тетрагональность можно представить как результат экстраполяции экспериментально полученной концентрационной зависимости c/a на рис. 1 до значения предельно насыщенного углеродом мартенсита (один атом углерода в каждой элементарной ячейке мартенсита). Предельно возможную концентрацию углерода можно представить как соответствующую ситуации, когда в каждой ячейке ОЦК-железа по всему объёму имеется свой атом углерода, что соответствует предельной атомной концентрации углерода $1/3$, т.е. 33,3 ат.% или 9,6% масс. (в каждой элементарной ячейке два атома Fe и один атом C). Экстраполяция прямой на рис. 1 для такой концентрации углерода даёт величину «идеальной тетрагональности» $c/a \cong 1,40$ (рис. 2), а расчёт по формуле (1) даёт $c/a \cong 1,44$.

Более точно параметр предельной тетрагональности можно оценить на основе анализа элементарных геометрических соотноше-

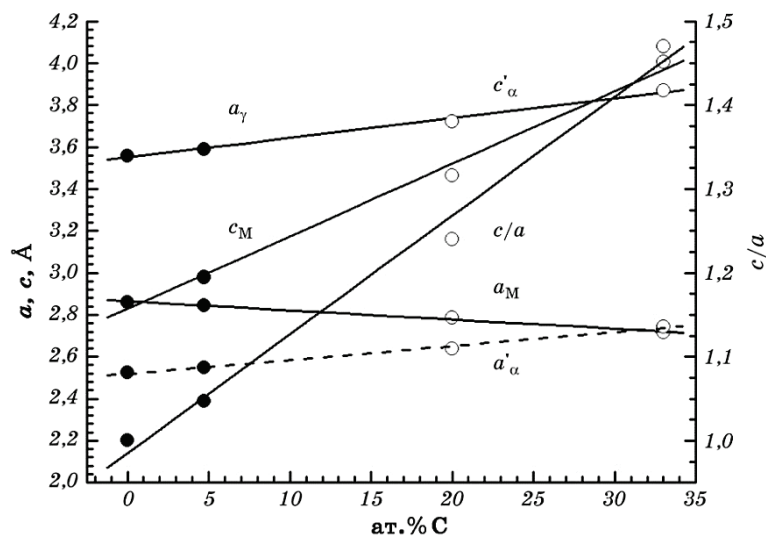


Рис. 2. Зависимости параметров решётки γ - и α -фаз и параметра тетрагональности c/a от содержания углерода (ат.%) в мартенсите: a_γ — параметр ГЦК-решётки γ -фазы; c'_α и a'_α (штриховая линия) — параметры виртуальной ОЦК-решётки внутри ГЦК-решётки аустенита ($c'_\alpha \equiv a_\gamma$); c_M и a_M — инструментально определяемые (средние) значения параметров решётки мартенсита (● — экспериментальные данные, ○ — расчётные значения).

Fig. 2. Dependences of lattice parameters of the γ - and α -phases and tetragonality c/a on the carbon concentration (at.%) in martensite: a_γ —parameter of f.c.c. lattice; c'_α and a'_α (dashed line)—parameters of a virtual b.c.c. lattice inside the f.c.c. austenite lattice ($c'_\alpha \equiv a_\gamma$); c_M and a_M —instrumentally determined (average) values of martensite lattice parameters (●—experimental data, ○—calculated value).

ний, связывающих установленные с большой точностью характерные размеры γ - и α -решёток железа для момента условного $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения при комнатной температуре.

В таблице 2 по данным [15] представлены параметры решёток для безуглеродистого феррита (ОЦК), а также для аустенита и мартенсита с различным содержанием углерода, отвечающие определённым модельным представлениям для двух случаев: 1) на каждую элементарную ячейку ГЦК-решётки (γ -фаза) приходится один атом углерода (при 20 ат.% С или 5,1% масс.); 2) на каждую элементарную ячейку мартенсита (α -фаза) приходится свой атом углерода (т.е. 33,3 ат.% или 9,6% масс. С). На основе закономерностей концентрационных зависимостей параметров решёток α - и γ -фаз сталей (табл. 2) были вычислены ожидаемые параметры ОЦК- и ГЦК-решёток железа для условий, когда на каждую элементарную ячейку мартенсита приходится свой атом углерода (т.е. 33,3 ат.%

ТАБЛИЦА 2. Влияние углерода на параметры решётки фаз в стали.

TABLE 2. Influence of carbon on the lattice parameters of phases in a steel.

Наименование фазы	Содержание углерода, %	Среднее число атомов в решётке	Параметры a и c , Å	Тетрагональность, c/a
Феррит	—	2,000	2,861	1,00
	0	4,000	3,5586	
	0,2	4,037	3,5650	
	0,4	4,089	3,5714	
Аустенит	0,6	4,156	3,5778	1,00
	0,8	4,224	3,5842	
	1,0	4,291	3,5906	
	1,4	4,427	3,6034	
Мартенсит	0	2,000	$a = 2,861$ $c = 2,861$	1,000
	0,2	2,018	$a = 2,858$ $c = 2,885$	1,009
	0,4	2,036	$a = 2,855$ $c = 2,908$	1,019
	0,6	2,056	$a = 2,852$ $c = 2,932$	1,028
	0,8	2,075	$a = 2,849$ $c = 2,955$	1,037
	1,0	2,094	$a = 2,846$ $c = 2,979^*$	1,047
	1,4	2,132	$a = 2,840$ $c = 3,026$	1,065

или 9,6% масс. С; табл. 3).

На рисунке 3 изображены решётки α - и γ -железа. Как видно из рис. 3, a , в ГЦК-решётке γ -фазы уже существует ОЦТ-решётка будущей α -фазы (естественно, тетрагональная в результате так называемой деформации Бейна). На этом же рисунке верхняя часть такой же ОЦТ-конфигурации, относящаяся к части данной решётки γ -фазы, не отображена. Известные величины параметра a решётки аустенита позволяют вычислить параметры ожидаемой тетрагональной решётки α -фазы и, тем самым, установить соотношения между соответствующими параметрами двух решёток.

На рисунке 3, б показано, как из четырёх атомов железа в центрах граней ГЦК-решётки формируется квадрат базовой плоскости тетрагональной решётки α -железа с параметром a_α . Для чистого (безуглеродистого) железа $a_\alpha = 2,524$ Å; при этом параметр c_α для

* Инструментальные параметры виртуальной решётки «кубического» мартенсита для стали с 1% масс. С.

ТАБЛИЦА 3. Параметры γ - и α -решёток с различным содержанием углерода.

TABLE 3. Parameters of the γ - and α -lattices with different carbon concentrations.

Содержание углерода	Параметры решётки, Å					
	a_γ	a_M	c_M	a'_α (ОЦТ)	c'_α (ОЦТ)	c_M/a_M (c'_α/a'_α)*
Железо, 0% С	3,5586	2,861	2,861	2,524	3,559	1,00 (1,41)*
Сплав Fe, 1% масс. С (4,7 ат.% С)	3,5906	2,846	2,979	2,547	3,591	1,047 (1,41)*
Сплав Fe, 5,1% масс. С (20 ат.% С)	3,7218	2,785	3,463	2,640	3,722	1,24 (1,41)*
Сплав Fe, 9,6% масс. С (33 ат.% С)	3,8690	2,716	4,006	2,744	3,869	1,47 (1,41)*

тетрагональной решётки α -железа остаётся равным исходному параметру ГЦК-решётки безуглеродистого аустенита $a_\gamma = 3,5586$ Å, что означает естественно образуемую тетрагональность решётки α -фазы уже в «недрах» исходной решётки γ -фазы до начала будущего $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения в железе. Таким образом, «врождённая» тетрагональность, присущая естественному соотношению соответствующих параметров решёток γ - и α -фаз, даже для безуглеродистого железа должна была бы дать величину:

$$\frac{c'_\alpha}{a'_\alpha} = \frac{3,5586}{2,5240} = 1,41. \quad (3)$$

Это вполне соответствует прогнозируемой максимальной тетрагональности $(c/a)_{ид}$ для единично взятой элементарной ячейки, содержащей атом С (рис. 2).

Таким образом, по своим геометрическим параметрам все размерные соотношения между решётками γ - и α -фаз в железе уже «подготовлены» для будущего размещения атома углерода в одной из октаэдрических пор α -решётки, так как увеличение параметра c_α в сравнении с параметром a_α предоставляет дополнительное место для размещения атома углерода в такой поре. Отсюда понятно, что, если в сплаве железа имеются атомы углерода, такой атом, оставаясь в центре ГЦК-решётки γ -железа (рис. 3), автоматически попадает в позицию октаэдрической поры на стыке двух элементарных ячеек α -железа, тем самым «закрепляя» естественную тетраго-

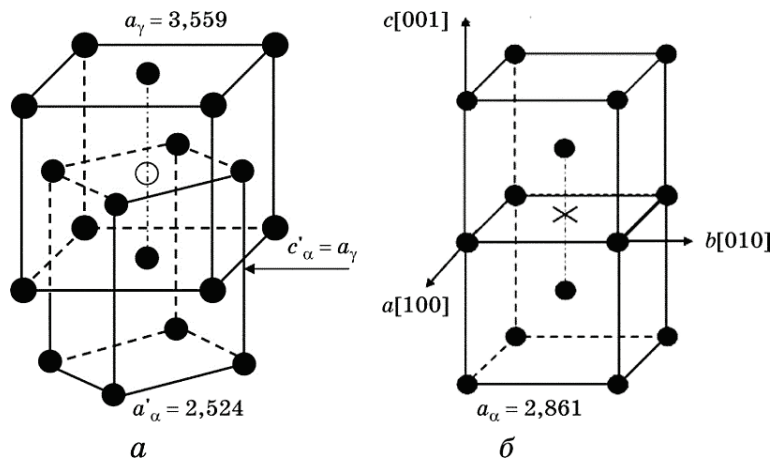


Рис. 3. Размерные соотношения между параметрами решёток γ - и α -фаз железа и сталей в результате $\gamma \rightarrow \alpha$ - (для железа) или $\gamma \rightarrow \alpha'$ - (для стали) превращений: *а* — связь ГЦК- и ОЦК-решёток γ - и α' -фаз (в рамках структуры аустенита); *б* — результат $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения (● — позиции атомов Fe, ○ — позиция атома C, × — октаэдрическая пора).

Fig. 3. Dimensional relations between lattice parameters of the γ - and α -phases of iron and steels as a result of the $\gamma \rightarrow \alpha$ (for iron) or $\gamma \rightarrow \alpha'$ (for steel) transformations: *a*—connection between the f.c.c. and b.c.c. lattices of the γ - and α -phases (in the austenite structure), *б*—result of the $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation (●—position of Fe atoms, ○—position of C atoms, ×—octahedral pore).

нальность α -решётки на уровне $(c_\alpha/a_\alpha)_{ид} = 1,41$. В случае чистого железа указанная пора остаётся вакантной, и тогда в ходе фазового $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения исходно «идеальная» тетрагональная решётка превращается в кубическую решётку феррита с параметром $a_\alpha = 2,861 \text{ \AA}$. Таким образом, механизм $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения в железе, по сути, сводится к тому, что «потенциально тетрагональная» решётка α -фазы с параметром $a_\alpha = 2,524 \text{ \AA}$ релаксирует в кубическую ОЦК-решётку феррита с параметром $a_{Fe} = 2,861 \text{ \AA}$; при этом $a_{Fe} > a_\alpha$ (рис. 3, б).

Однако, несмотря на наглядность и простоту рассмотренной здесь модели возникновения «идеальной» или предельно возможной тетрагональности с $c/a = 1,41$, её нельзя принять как рабочую из чисто физических соображений.

Дело в том, что реализация подобной модели потребует такой концентрации углерода в стали (33 ат. %), при которой на одну элементарную ячейку α -фазы (мартенсита), содержащую два атома Fe, будет приходиться один атом C. А это означает размещение внедрённых атомов C в двух соседних октаэдрических порах по одной оси («с») в одной элементарной ячейке ОЦТ-решётки, что физиче-

ская реальность может допустить только в виде случайной маловероятной флуктуации концентрации углерода. В реальности, теоретически предельно допустимое содержание углерода в решётке γ -фазы не может превышать 20 ат. % (4,6% масс.), так как каждая элементарная ячейка ГЦК-решётки исходной фазы может содержать только один атом С в единственной для каждой ячейки октаэдрической поре. В процессе $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения каждая ячейка ГЦК-решётки (содержащая 4 атома Fe и 1 атом С) переходит в сопряжённую пару ячеек ОЦК-решётки, содержащих на единственной общей для них грани типа (100) 1 общий атом С и 4 атома Fe, что означает, что на одну ОЦК-решётку (уже ОЦТ) приходится «всего» 1/2 атома С. В таком случае, экстраполяцию всех параметров a_γ , a_α , c_α и отношения c/a на рис. 2 для получения их предельных значений следует заканчивать при концентрации 20 ат. %, а не 33 ат. %. Заметим, что при полном заполнении всех октаэдрических пор в каждой ячейке ГЦК-решётки γ -фазы среднее значение отношения c/a совпадает с локальным для каждой пары ячеек ОЦТ-решётки.

Таким образом, «идеальная тетрагональность $c/a = 1,41$ в мартенсите не может реализоваться даже в локальном объёме (кроме случайного флуктуационного события). В реальности, в мартенсите имеют место отдельные спаренные комплексы ячеек ОЦТ-решётки со средним для этой пары отношением $c/a = 1,24$ (рис. 3 и табл. 3). Например, в мартенсите стали с 1,1% масс. (5 ат. %) С таких «предельно тетрагональных» пар ячеек имеется только одна из 5, что означает большую плотность распределения этих «комплексов» в объёме кристалла. Элементарное усреднение отношения c/a в таком объёме, содержащем 5 пар «ОЦТ-комплексов», даёт следующий результат:

$$c/a = (1,24 \times 1 + 1,00 \times 4)/5 = 1,048. \quad (4)$$

Это значение близко к экспериментально определённому значению $c/a = 1,051$ для стали с 1,1% масс. С (табл. 3).

Следовательно, в реальности для всякой углеродистой стали после её закалки на мартенсит существует набор из определённого количества элементарных ячеек α -фазы с «предельным» содержанием углерода (т.е. один атом углерода на две ячейки α -фазы) и остальных, «безуглеродистых», в которых предельная тетрагональность 1,24 не смогла «зафиксироваться» из-за отсутствия атома углерода в октаэдрической поре. Но из-за когерентной связи ячеек друг с другом, ячейки без углерода испытывают упругие искажения своих размеров из-за соседних сильно искажённых «идеальных» ячеек (с атомом С), что ведёт к формированию целых групп ячеек ОЦК-решётки с неоднородной степенью тетрагональности, обнаружива-

емой как среднее по кристаллу мартенсита отношение $(c/a)_{\text{cp}}$ (табл. 1 и 2).

Таким образом, природная, т.е. физически обусловленная, степень тетрагональности решётки мартенсита может быть только локальной, с одной, чётко фиксированной величиной $c/a = 1,24$. Все остальные значения степени тетрагональности, фиксируемые экспериментально методами рентгенографии для сталей с разным содержанием углерода (табл. 1 и 2) являются не физически обусловленными, а лишь статистически усреднёнными величинами c/a , не требующими специального физического истолкования.

4. НЕКОТОРЫЕ СЛЕДСТВИЯ ИЗ МОДЕЛИ «ИДЕАЛЬНОЙ ТЕТРАГОНАЛЬНОСТИ»

В разделе 2 была представлена лишь схема формирования идеальной тетрагональности для решётки мартенсита с атомом углерода в одной из октаэдрических пор. Но в реальности для понимания причин зависимости степени тетрагональности от концентрации углерода одной лишь схемы недостаточно. Требуется объяснить, почему имеет место согласованное заполнение октаэдрических пор в ОЦК-решётке лишь в направлении оси c , которое формирует тетрагональное искажение α -решётки, тогда как поры по остальным осям остаются вакантными по всему объёму мартенситной фазы. Отметим, что подобная упорядоченность в выборе места заполнения вакантной поры атомом углерода проявляется не всегда, а только в ходе типичной процедуры закалки стали и образования мартенсита в процессе непрерывного охлаждения [4]. В общем случае должно было бы иметь место равновесное, неупорядоченное заполнение любых октаэдрических пор по всем трём осям кристалла a , b и c статистически равномерно. В таком случае рентгенографически должно было бы фиксироваться не расщепление соответствующих линий с образованием дублета рефлексов α -железа, а смещение линий и некоторый «средний» размер увеличенного параметра «пересыщенного» углеродом кубического феррита с виртуальным параметром $a_M \approx c_M \approx b_M \approx 2,979 \text{ \AA}^{**}$ (табл. 2), без рентгенографических признаков тетрагональности.

В работе [5] сделано предположение о том, что именно в результате неупорядоченного расположения атомов углерода появляется аномально низкая тетрагональность решётки мартенсита, возникшего при низких температурах. Это явление было обнаружено в 60-х годах прошлого столетия при закалке марганцовистой стали в жидком азоте [16]. По-видимому, при столь низких температурах тепловая подвижность атомов углерода настолько мала, что часть

** Для стали с 1% масс. С.

атомов углерода за время $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения не успевают занять регулярные октаэдрические поры только по оси $[001]$. Для этого им достаточно было бы переместиться на минимально необходимое расстояние, не превышающее межатомное, т.е. без каких-либо признаков типичного диффузионного процесса. Лишь при более высоких температурах (выше -50°C по [13]) тепловой подвижности атомов углерода оказывается вполне достаточно для осуществления таких «внутрирешёточных» перемещений, в результате чего формируется упорядоченная система заполнения октаэдрических пор решётки мартенсита под действием термодинамических факторов фазового превращения. Поэтому фактически природа «нормальной» тетрагональности мартенсита обусловлена фактором упорядоченности при заполнении октаэдрических пор α -решётки (по оси c) атомами углерода [17]. Аномально низкая тетрагональность означает, что не все атомы углерода за время превращения при криогенных температурах успевают упорядоченно занять свои места. Из-за этого, хотя «локальная» тетрагональность отдельных элементарных ячеек «аномального» мартенсита остаётся неизменно «идеальной» с отношением $c/a = 1,24$, все же из-за хаотического заполнения углеродом октаэдрических пор по осям a , b и c рентгенографически не обнаруживается расщепление линий мартенсита и образование дублетов. Но при последующем нагреве такого мартенсита до -50°C и выше тепловая подвижность атомов углерода позволяет им упорядоченно занять свои места в решётке (по оси c), и «нормальная» тетрагональность мартенсита восстанавливается [13]. При этом инструментально определяемая низкая степень тетрагональности возникает только за счёт роста параметра решётки a_M , а не уменьшения параметра c_M [17].

Таким образом, природа аномальной (пониженной) тетрагональности (c/a) и появления кубического мартенсита одна и та же — недостаточно полная или полностью отсутствующая упорядоченность в заполнении атомами углерода октаэдрических пор в направлении $[001]_M$ при закалке стали. При этом «кубический» мартенсит представляет собой, в сущности, структуру со смешанной по осям локальной тетрагональностью, в которой хаотически распределены отдельные ячейки с одинаковой «идеальной» тетрагональностью 1,24, но реализованной по одному из трёх равновероятных направлений $[100]_M$, $[010]_M$, $[001]_M$ (рис. 3). По-видимому, такой мартенсит правильнее называть «квазикубическим». В этом смысле аномально низкая тетрагональность мартенсита, полученного в результате низкотемпературной закалки, есть лишь частный случай не полностью упорядоченного «нормального» мартенсита или недостаточно упорядоченного «кубического» мартенсита.

Идея о том, что любая «аномальная» тетрагональность мартенсита (пониженная или повышенная) связана только с вероятностью

заполнения атомами углерода одной из трёх подрешёток октаэдрических междуузлий (о.м.), расположенных вдоль осей a , b , c в решётке α -железа, была высказана в работе [5]. Таким образом, само понятие «аномальной» тетрагональности относится к частично разупорядоченному мартенситу [17, 18].

В заключение, уместно высказать некоторые соображения о природе высокой прочности (твёрдости) мартенсита с большим содержанием углерода. Можно вполне согласиться с мнением Г. В. Курдюмова [4] о том, что высокая твёрдость мартенсита связана с большими упругими искажениями, возникшими при образовании мартенсита. Следует лишь выделить решающую роль фактора тетрагональности в этом явлении: чрезмерно сильное искажение ОЦК-решётки железа в результате появления «идеальной» тетрагональности $c/a = 1,24$, безусловно, препятствует движению дислокаций в структуре α -железа. Принимая во внимание, что, например, для мартенсита с 1% масс. углерода (5 ат.%) каждая 5-я ячейка имеет предельное искажение (отношение $c/a = 1,24$), становится понятным, что сопротивление внедрённых атомов углерода движению дислокаций в структуре мартенсита несопоставимо выше сопротивления движению дислокаций в структуре феррита с кубической решёткой. Отсюда следует избыточно высокая прочность и, как следствие, хрупкость углеродистого мартенсита. С другой стороны, неупорядоченное распределение углерода по осям a , b и c в низкотемпературном мартенсита неизбежно снижает их тормозящее действие на подвижные дислокации в таком мартенсита, что подтверждается пониженной прочностью [19] и увеличенной пластичностью [13] сталей со структурой мартенсита с аномально низкой тетрагональностью.

В заключение необходимо отметить, что в имеющейся обширной литературе по кристаллической структуре углеродистого мартенсита отсутствует какое-либо упоминание о факторе локальной неоднородности тетрагональности мартенсита и о том, что фиксируемые с высокой точностью параметры тетрагональной решётки c и a (до четвёртого знака после запятой) на самом деле являются лишь средними значениями, а, значит, нуждаются в соответствующей статистической интерпретации. Именно это обстоятельство послужило побудительным мотивом к обсуждению этой проблемы в рамках предлагаемой статьи.

Уточнение предложенной модели и дальнейшее рассмотрение проблемы тетрагональности мартенсита в углеродистых сталях будет предложено в последующих статьях авторов.

5. ВЫВОДЫ

1. Степень тетрагональности мартенсита c/a углеродистых сталей,

фиксируемая рентгенографически, не может трактоваться как величина, отражающая тетрагональность каждой элементарной ячейки кристаллической решётки, одинаковая по всему объёму мартенсита. Физически обусловленная локальная тетрагональность, связанная с искажением решётки α -железа внедрённым атомом углерода, является величиной постоянной ($c/a = 1,24$) при любом содержании углерода в мартенсите. Но зависимость от содержания углерода инструментально (рентгенографически) фиксируемой величины c/a обусловлена различной плотностью заполнения объёма мартенсита ячейками с «идеальной» (предельно большой) тетрагональностью ($c/a = 1,24$) и поэтому, по сути, является статистически усреднённой величиной.

2. Инструментально определяемая средняя степень тетрагональности $(c/a)_{\text{ср}}$ зависит не только от содержания углерода в мартенситной фазе, но и от степени упорядоченного распределения атомов углерода по осям c в элементарных ячейках мартенсита, которая, в свою очередь, зависит от условий закалки и состава стали (например, низкотемпературного мартенсита) и может изменяться под воздействием, например, радиационного облучения.

3. Природа тетрагональности решётки мартенсита в сталях обусловлена самим механизмом перестройки при мартенситных превращениях (включающим деформацию Бейна) и фиксируется в результате упорядоченного преимущественного распределения атомов углерода вдоль оси c .

4. Аномально низкая тетрагональность низкотемпературного мартенсита обусловлена не отсутствием атомов углерода в решётке α -железа, а их частично неупорядоченным расположением по октаэдрическим порам ОЦК-решётки. С этим обстоятельством связано и известное явление восстановления регулярной тетрагональности стали с «аномальной» тетрагональностью при её нагреве до более высоких температур, при которых тепловая подвижность атомов углерода позволяет им занять октаэдрические поры упорядоченно.

5. «Кубический» мартенсит появляется в том случае, когда углерод размещается статистически равномерно по всем трём кубическим направлениям $[100]$, $[010]$, $[001]$, формируя в каждой «своей» элементарной ячейке тетрагональность, равную 1,24. В результате фиксируется (например, рентгенографически) некоторая усреднённая тетрагональность в виде псевдокубической структуры.

6. Представление о присутствии в мартенсите элементарных ячеек с идеальной степенью тетрагональности $c/a = 1,24$ и с очень большой плотностью их распределения существенно уточняет понимание природы высокой прочности и хрупкости мартенсита углеродистых сталей как структуры, содержащей множество сильнейших препятствий для скольжения дислокаций, гораздо более эффективных, чем обычные атомы внедрения или замещения в кристаллах.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Курдюмов, Э. Каминский, *ЖПФ*, **6**: 47 (1927).
2. Э. Э. Каминский, М. Д. Перкас, *Проблемы металлостроения и физики металлов: Сб. ЦНИИЧМ* (Москва: Металлургия: 1949), с. 211.
3. М. П. Арбузов, *Вопросы физики металлов и металлостроения: Сб. научных работ лаборатории металлофизики АН УССР* (Киев: АН УССР: 1955), № 6: 3.
4. Г. В. Курдюмов, *Явления закалки и отпуска стали* (Москва: Металлургия: 1960).
5. Г. В. Курдюмов, Л. М. Утевский, Р. И. Энтин, *Превращения в железе и стали* (Москва: Наука: 1977).
6. Г. В. Курдюмов, Л. И. Лысак, *ЖТФ*, **19**: 525 (1949).
7. В. А. Ильина, В. К. Крицкая, Г. В. Курдюмов, *ДАН СССР*, **85**: 997 (1952).
8. H. Lipson and A. M. B. Parker, *J. Iron and Steel Inst.*, **149**: 123 (1944).
9. А. Г. Хачатурян, *Физ. мет. металлостр.*, **19**: 343 (1965).
10. А. Г. Хачатурян, *Несовершенства кристаллического строения и мартенситные превращения* (Москва: Наука: 1972), с. 34.
11. В. К. Крицкая, В. А. Ильина, *ДАН СССР*, **185**: 1273 (1969).
12. В. К. Крицкая, *Несовершенства кристаллического строения и мартенситные превращения* (Москва: Наука: 1972), с. 94.
13. V. G. Gavriljuk, W. Theisen, V. V. Sirosh, E. V. Polshin, A. Kortmann, G. S. Mogilny, Yu. N. Petrov, and Ye. V. Tarusin, *Acta Mater.*, **61**, Iss. 5: 1705 (2013).
14. K. Honda, *Archiv Eisenhüttenw.*, **1**: 527 (1927/28).
15. A. Quiner, *J. Metals*, **1**: 627 (1956).
16. Л. И. Лысак, Я. Н. Вовк, *Физ. мет. металлостр.*, **2**: 540 (1965).
17. Г. В. Курдюмов, Л. К. Михайлова, А. Г. Хачатурян, *ДАН СССР*, **215**: 578 (1974).
18. G. V. Kurdyumov and A. G. Khachaturian, *Acta Met.*, **23**: 1077 (1975).
19. J. Pietikainen, *J. Iron Steel Inst.*, **206**: 74 (1968).

REFERENCES

1. G. Kurdyumov and E. Kaminskiy, *ZhPF*, **6**: 47 (1927) (in Russian).
2. E. E. Kaminskiy and M. D. Perkas, *Problemy Metallovedeniya i Fiziki Metallov: Sb. TsNIChM* (Moscow: Metallurgiya: 1949), p. 211 (in Russian).
3. M. P. Arbuzov, *Voprosy Fiziki Metallov i Metallovedeniya: Sb. Nauchnykh Rabot Laboratorii Metallofiziki AN Ukr.SSR* (Kiev: AN Ukr.SSR: 1955), No. 6: 3 (in Russian).
4. G. V. Kurdyumov, *Yavleniya Zakalki i Otpuska Stali* (Moscow: Metallurgiya: 1960) (in Russian).
5. G. V. Kurdyumov, L. M. Utevskiy, and R. I. Entin, *Prevrashcheniya v Zheleze i Stali* (Moscow: Nauka: 1977) (in Russian).
6. G. V. Kurdyumov and L. I. Lysak, *ZhTF*, **19**: 525 (1949).
7. V. A. Il'ina, V. K. Kritskaya, and G. V. Kurdyumov, *DAN SSSR*, **85**: 997 (1952) (in Russian).
8. H. Lipson and A. M. B. Parker, *J. Iron and Steel Inst.*, **149**: 123 (1944).
9. A. G. Khachaturyan, *Fiz. Met. Metalloved.*, **19**: 343 (1965) (in Russian).

10. A. G. Khachaturyan, *Nesovershenstva Kristallicheskogo Stroeniya i Martensitnye Prevrashcheniya* (Moscow: Nauka: 1972), p. 34 (in Russian).
11. V. K. Kritskaya and V. A. Il'ina, *DAN SSSR*, **185**: 1273 (1969) (in Russian).
12. V. K. Kritskaya, *Nesovershenstva Kristallicheskogo Stroeniya i Martensitnyye Prevrashcheniya* (Moscow: Nauka: 1972), p. 94 (in Russian).
13. V. G. Gavriljuk, W. Theisen, V. V. Sirosh, E. V. Polshin, A. Kortmann, G. S. Mogilny, Yu. N. Petrov, and Ye. V. Tarusin, *Acta Mater.*, **61**, Iss. 5: 1705 (2013).
14. K. Honda, *Archiv Eisenhuttew.*, **1**: 527 (1927/28).
15. A. Quiner, *J. Metals*, **1**: 627 (1956).
16. L. I. Lysak and Ya. N. Vovk, *Fiz. Met. Metalloved.*, **2**: 540 (1965) (in Russian).
17. G. V. Kurdyumov, L. K. Mikhailova, and A. G. Khachaturyan, *DAN SSSR*, **215**: 578 (1974) (in Russian).
18. G. V. Kurdyumov and A. G. Khachaturian, *Acta Met.*, **23**: 1077 (1975).
19. J. Pietikainen, *J. Iron Steel Inst.*, **206**: 74 (1968).