

# МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ

УДК 539.2

DOI:10.18503/1995-2732-2017-15-1-70-78

## АНОМАЛИИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖЕЛЕЗА КАК СЛЕДСТВИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ В НЕМ ПРИ ~650, ~450 И ~200°C

Шахназаров К.Ю.

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

### Аннотация

**Постановка задачи (актуальность работы):** необходимость тщательного исследования температурной зависимости свойств железа обусловлена следующим: оно является «главной» основой «главных» промышленных сплавов (сталей); его низкотемпературная ОЦК-конфигурация атомов уникальна и не имеет право на существование, но существует; его теплоемкость «не подчиняется» теории Дебая вблизи не только точки Кюри (~770°C), но и при ~200, ~450 и ~650°C, что приводит к предположениям о превращениях в нем вблизи этих температур. **Цель работы:** на основании литературных и собственных экспериментальных данных обосновано превращение в железе при ~200, ~450 и ~650°C для объяснения свойств сталей. **Используемые методы:** исследование проводили на образцах из практически чистого железа (0,008% С). Эксперимент (рентгеноструктурный анализ, сопротивление осадке (установка Gleeble-3800) проводили через каждые 20°C. Методика основана на следующих суждениях. Б.Г. Лившиц: «При изучении фазового равновесия можно пользоваться любым свойством»; А.А. Вертман, А.М. Самарин: «В качестве структурно чувствительных свойств можно выбрать любое примерно из 50 свойств, используемых ныне в физико-химическом анализе»; А.А. Бочвар: «В качестве измеряемого физического свойства можно взять твердость..., электропроводность..., плотность, коэффициент линейного расширения и т.д.». **Новизна:** на основании собственных экспериментальных и литературных данных по аномалиям физико-механических свойств железа (и его производного сталей) обосновывается превращение в нем при ~650, ~450, ~200°C. Признание превращений при этих температурах позволяет дать объяснение природы многочисленных аномалий свойств железа и сталей. **Результат:** в статье на основании экстремумов на кривых: усилия сопротивления осадки, тонкой структуры железа в зависимости от температуры, а также многочисленных литературных данных по физико-механическим свойствам железа (и сталей) декларируются превращения при ~200, ~450 и ~650°C. **Практическая значимость:** признание предполагаемых превращений позволяет объяснить многочисленные аномалии свойств железа и сталей, а также дает возможность прогнозирования свойств сталей, термическая обработка которых включает их пребывание при вышеуказанных температурах.

**Ключевые слова:** железо, сталь, полиморфизм, превращение, трип-эффект, твердость, прочность, пластичность, теплоемкость.

### Введение

Максимум ударной вязкости железа не нашел и не может найти, на наш взгляд, безупречного объяснения, т.к. сингулярная точка может находиться на шести кривых, по данным разных исследований, при ~590, 600, 630, 650, 660 или 670°C [1]. Можно до бесконечности очищать железо от примесей (даже возможно, согласно Йенсену, лишить его полиморфизма [2]) и, наконец-то, получить истинную кривую вязкости,

но ценность этой кривой ничтожна, т.к. производные железа – стали – никогда не были «чистыми» от углерода, кислорода и других примесей в процессе металлургического передела [2].

Максимума вязкости может и не быть, если испытания провести при ~360, 460, 580 и 760°C [3]. Тогда делается вывод: «вязкость постепенно падает... из-за постепенного размягчения материала» [3]. Этот вывод обусловлен, на наш взгляд, нежеланием Э. Гудремона обсуждать парадоксальную ситуацию: нет единой точки зрения о температурной зависимости вязкости самого

«главного» металла – железа. Тем не менее позиция Гудремона странна: автор предшествующей гудремоновской [3] «энциклопедии стали» – П. Обергоффер показывает абсолютный максимум вязкости сталей при  $\sim 625^{\circ}\text{C}$ , хотя не оговаривает содержание углерода и дважды подчеркивает, что кривая «схематическая» [4, с. 227, 228]. Приведенные ниже многочисленные аномалии свойств железа и сталей при  $\sim 650$ ,  $\sim 450$  и  $\sim 200^{\circ}\text{C}$  могут быть свидетельством о существенном изменении в ансамблях атомов железа при этих температурах.

Диаграмма Робертса-Аустена (1899 г.) с тепловыми эффектами при  $A_3$ ,  $A_2$ ,  $A_1$ ,  $\sim 620$ ,  $\sim 450$  и  $\sim 200^{\circ}\text{C}$  показывают направление поиска вышеуказанных аномалий свойств.

### Теория, материалы и методы исследования

Усилие осадки Р образцов ( $\varnothing 10 \times 15$  мм) на половину высоты определяли на установке «Greeble – 3800»: скорость нагрева  $5^{\circ}$  в секунду, выдержка при температуре ( $t$ ) деформации 1 мин, скорость деформации  $0,5 \text{ с}^{-1}$ ; температура осадки от 80 до  $740^{\circ}\text{C}$  через каждые  $20^{\circ}\text{C}$ . Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре общего назначения (ДРОН-2), на образцах кубической формы, изготовленных из железа, концентрация углерода в котором составляет 0,008%, размерами  $10 \times 10 \times 10$  мм.

На температурной зависимости вязкости железа есть две сингулярные точки (минимумы) при  $\sim 450$  и  $\sim 900^{\circ}\text{C}$  [1, 5]. Первая точка может быть связана с предполагаемым превращением в железе и стали [7], а вторая – с безусловным полиморфизмом железа. Это позволяет рассматривать экстремум (максимум) вязкости при  $\sim 650^{\circ}\text{C}$ , как следствие превращения при этой температуре.

Основанием для такого предположения является явная аномалия: относительное удлинение  $\delta$  ( $\sim 40\%$ ) при  $600^{\circ}\text{C}$  больше, чем относительное сужение  $\psi$  ( $\sim 38\%$ ) [5]. (Ближайшие температуры испытания 500 и  $700^{\circ}\text{C}$ .)

Отметим, что кривые  $\delta$  и  $\psi$  проведены мимо экспериментальных точек при  $600^{\circ}\text{C}$ , что сделало менее выразительным минимум на кривой  $\psi$  и максимум на кривой  $\delta$ . Оба экстремума соответствуют максимуму вязкости при  $600^{\circ}\text{C}$  [8], то есть не связаны со скоростью деформации. (Все три экстремума вязкости,  $\delta$  и  $\psi$  не были обсуждены.)

Между тем признаком наличия превращения являются более высокие (или почти равные) значения  $\delta$ , чем  $\psi$ . Например, в т<sub>р</sub>-сталих (ПНП-

сталих; ПНП – пластичность, наведенная превращением) это имеет место [8] из-за неоспоримого полиморфного превращения аустенита в мартенсит деформации во время растяжения. Другой пример: в межкритическом интервале  $A_{\text{c}1} – A_{\text{c}3}$ , где полиморфное превращение неоспоримо, максимуму  $\delta$  ( $\sim 90\%$ ) стали 12ХН3А соответствует минимум  $\psi$  ( $\sim 85\%$ ), а у стали 35 такие же экстремумы на кривых  $\delta$  ( $\sim 88\%$ ) и  $\psi$  ( $\sim 92\%$ ) [9]. То же – в межкритическом интервале  $A_{\text{r}3} – A_{\text{r}1}$ , где превращение неоспоримо, если испытания стали 35 проводить после предварительного нагрева до  $980^{\circ}\text{C}$  и охлаждения до заданной температуры [9]. Особо обратим внимание на ключевое слово «аномалия» в названии работы [9].

Отметим также, что при всех температурах испытания (до  $1100^{\circ}\text{C}$ , через каждые  $100^{\circ}\text{C}$ ) разница между  $\psi$  и  $\delta$  значительна, только при  $600$ ,  $800$  и  $900^{\circ}\text{C}$  она меньше 5% [5]. Последние две температуры находятся вблизи  $A_2$  и  $A_3$ , что делает температуру  $600^{\circ}\text{C}$  равнозначной температурам магнитного и полиморфного превращений.

Такой же вывод можно сделать из рассмотрения температурной зависимости динамической пластичности ( $\varepsilon_{\text{дин}}$  – укорочение образца при ударном осаживании). Если проводить кривую по экспериментальным точкам, то  $\varepsilon_{\text{дин}}$  почти не зависит от температуры в интервалах  $20$ – $600$  и  $900$ – $1100^{\circ}\text{C}$  и скачкообразно (в  $\sim 2,5$  раза) [5] возрастает в интервале  $600$ – $900^{\circ}\text{C}$ . Это создает изгибы кривой при  $900$  и  $600^{\circ}\text{C}$ , т.е. вблизи неоспоримого и предполагаемого в настоящей работе превращений.

Самым убедительным доводом наличия превращения при  $600^{\circ}\text{C}$  является четкий изгиб при  $600^{\circ}\text{C}$  кривой «величины внутренних напряжений, возникающих в армко-железе при нагревании» [5]. (Эта зависимость в интервале  $300$ – $920^{\circ}\text{C}$  названа монотонной, хотя в интервале  $300$ – $600^{\circ}\text{C}$  внутренние напряжения возрастают от 0 до  $0,1 \text{ кг}/\text{мм}^2$ , а в интервале  $600$ – $900^{\circ}\text{C}$  – от  $0,1$  до  $0,4 \text{ кг}/\text{мм}^2$ , что означает трехкратную разницу).

Четкий максимум на кривой внутренних напряжений при  $900^{\circ}\text{C}$  (в точке  $A_3$ ) позволяет рассматривать изгиб этой кривой при  $600^{\circ}\text{C}$ , как следствие превращения в железе.

Таким образом, на всех пяти обсуждаемых температурных зависимостях вязкости,  $\delta$ ,  $\psi$ ,  $\varepsilon_{\text{дин}}$  и внутренних напряжений железа [5] есть немонотонности или аномалии при  $600$  или  $650^{\circ}\text{C}$ , как и при  $\sim A_3$  ( $900^{\circ}\text{C}$ ).

Обратимся к физическим свойствам железа.

Доводами в пользу наличия превращения в железе при  $\sim 650^\circ\text{C}$  являются: максимум на кривой температурной зависимости числа Лоренца при  $\sim 600^\circ\text{C}$  и минимум при  $\sim 670^\circ\text{C}$  [10]; максимум на температурной зависимости коэффициента линейного расширения при  $\sim 650^\circ\text{C}$  [3]; изгиб кривой температурной зависимости теплоемкости при  $\sim 650^\circ\text{C}$  [11]; изгиб кривой (данные Шелтона) температурной зависимости теплопроводности при  $600^\circ\text{C}$ , в интервале  $600\text{--}700^\circ\text{C}$  она перестает понижаться, если кривую, конечно, проводить по экспериментальным точкам [12]; максимум магнитострикции при  $\sim 600\text{--}625^\circ\text{C}$  [13].

Впрочем, превращение в железе при  $\sim 650^\circ\text{C}$  было установлено еще в 1886 году Пионшоном: для нагрева железа выше  $660^\circ\text{C}$  требуется «гораздо больше калорий» [2], чем ниже  $660^\circ\text{C}$ . «Воззрения Пионшона подтвердил в том же году французский ученый Ле Шателье, изучая совсем другое явление» [2] (термоэлектродвижущую силу пар, в состав которых входило железо).

Выделял температуру  $670^\circ\text{C}$  и А. Шульце, считавший, что магнитное превращение железа распространяется на интервал температур  $720\text{--}783^\circ\text{C}$ , а на  $50^\circ\text{C}$  ниже температуры начала магнитного превращения, т.е. при  $670^\circ\text{C}$ , наблюдается ускоренный рост температурного коэффициента электросопротивления, линейно изменявшегося в интервале  $600\text{--}670^\circ\text{C}$  [14]. Так же изменяется максимальная магнитная проницаемость [13].

Поскольку стали, особенно углеродистые и низколегированные, являются производными железа – в них примерно 95 атомов железа из 100 – полагаем допустимым рассмотреть некоторые аномалии механического поведения сталей, которые могут быть связаны с превращением в железе при  $\sim 650^\circ\text{C}$ :

1. Несмотря на разупрочнение, имеет место «некоторое снижение ударной вязкости при температурах отпуска выше  $600^\circ\text{C}$ » [15], выше  $640^\circ\text{C}$  [16], выше  $650^\circ\text{C}$  [3],  $\psi$  – выше  $600^\circ\text{C}$  [17]. Эта явная аномалия никак не комментируется [3], связывается с грубыми частицами цементита по границам ферритных зерен [15], объясняется «увеличением размеров кристалликов  $\alpha$ -железа и мозаичных блоков вследствие собирательной рекристаллизации» [17], связывается с «оптимальными размерами блоков феррита, карбидов и межкарбидных расстояний» [16].

Полагаем, к перечисленному можно добавить и декларируемое превращение в железе при  $\sim 650^\circ\text{C}$ .

2. «В классической работе М. Гензамера с соавторами, приводимой во многих монографиях и учебниках, например в [3]» [18] показана явная аномалия: понижение температуры изотермического перлитного превращения стали с  $0,78\%$  С от  $700$  до  $600^\circ\text{C}$  повышает  $\sigma_{0,2}$  в  $\sim 2,5$  раза,  $\sigma_{\text{B}}$  в  $\sim 1,2$  раза,  $\text{HRC}$  в  $\sim 2,5$  раза,  $\delta$  в  $\sim 1,2$  раза,  $\psi$  в  $\sim 2$  раза [3, 18].

По-видимому, объяснение Гудремона [3] этой аномалии («несмотря на повышение твердости и прочности, возрастают также относительное удлинение и поперечное сужение») настолько не устраивает авторов работы [18], что они ограничились обсуждением только прочностных свойств.

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

3. Крупнозернистость, т.е. хрупкость стали 38ХН3М после закалки от  $1300^\circ\text{C}$ , не устраняется ни обычной закалкой от  $880^\circ\text{C}$ , ни ступенчатым сорбитизирующим нагревом под закалку ( $20 \rightarrow 675 \rightarrow 880 \rightarrow 20^\circ\text{C}$ ). Но стоит после  $675^\circ\text{C}$  сделать подстуживание до  $600^\circ\text{C}$ , а затем уже нагревать под закалку от  $880^\circ\text{C}$  ( $20 \rightarrow 675 \rightarrow 600 \rightarrow 880 \rightarrow 20^\circ\text{C}$ ), крупнозернистость исчезает полностью [19].

Обсуждение этого эксперимента В.Д. Садовский заканчивает так: «Но с еще большей определенностью можно сказать, однако, что проблема структурной наследственности не может быть сведена к описанному действию остаточного аустенита» [19].

Полагаем допустимым предположить, что измельчение зерна происходит в результате рекристаллизации аустенита, для которой нужен стимул – «внутренний (фазовый) наклеп» [19]. Этот стимул мог бы появиться во время подстуживания ( $675 \rightarrow 600^\circ\text{C}$ ), если, конечно, допустить превращение при  $\sim 650^\circ\text{C}$ .

4. Разохрупчивание стали, находящейся в состоянии обратимой отпускной хрупкости (закалка + отпуск при  $\sim 650^\circ\text{C}$  с последующим медленным охлаждением), может быть осуществлено «независимо от степени развития отпускной хрупкости, кратковременным (несколько минут) повторным нагревом до температуры выше  $600^\circ\text{C}$  с последующим быстрым охлаждением»

[15]. По-видимому, за «несколько минут» при  $\sim 650^{\circ}\text{C}$  могут пройти процессы только в условиях аномальной диффузионной подвижности, а она характерна, например, для магнитного превращения «вблизи точки Кюри» [20].

Нам больше импонирует изложенная В.Д. Садовским версия М.В. Якутовича: гипертрофированное внимание к границам зерен («усиленная травимость границ», чаще, но не всегда, межкристаллитный излом [21]) охрупченной стали не должно исключать внимания к телу зерна – «строго говоря, межзеренное разрушение еще не обязательно означает, что вызывающие его явления происходят на границах зерен» [21]. Полагаем, охрупченные границы могут себя проявить, если только основная масса металла – тело зерна – не способна к деформации. Этой неспособностью может не обладать быстроохлажденная от  $\sim 650^{\circ}\text{C}$  сталь, т.е. закаленная от субкритической температуры. (После такой закалки «иногда наблюдают незначительное повышение твердости» [3].) Закалка без полиморфного превращения, как известно, фиксирует высокотемпературное состояние. Если придерживаться версии о превращении в железе при  $\sim 650^{\circ}\text{C}$ , то разохрупчивание можно связать с фиксированием высокотемпературной ( $> \sim 650^{\circ}\text{C}$ ) подмодификации железа.

5. На температурных зависимостях  $\sigma_{0,2}$  и  $\sigma_B$  стали АК29 (низкоуглеродистая среднелегированная сталь, состав не указан) отчетливые изгибы при  $\sim 650^{\circ}\text{C}$  (как и при  $\sim 450^{\circ}\text{C}$ ). При  $\sim 650^{\circ}\text{C}$  пересекаются кривые, полученные при скоростях растяжения  $0,4$  и  $2 \times 10^{-3}\text{ с}^{-1}$  [22], что означает исключение влияния второго влияющего фактора – скорости; первым является температура растяжения. Полагаем такое возможно в случае превращения при  $\sim 650^{\circ}\text{C}$ . Это превращение может быть доминирующим фактором, нивелирующим различие в механическом поведении при указанных скоростях растяжения.

6. С превращением при  $\sim 650^{\circ}\text{C}$  можно связать и «удивительный факт» [18]: «в процессе эвтектоидного превращения эвтектоидной стали из высокотемпературной фазы – всего за несколько секунд образуются пластины феррита, содержащего от 0,02 до 0,015% С, и пластины цементита, содержащего 6,67% С» [18]. Происходит эта реакция в «узком температурном интервале» [18], «как правило, при  $670\ldots 630^{\circ}\text{C}$ » [18].

Полагаем, превращение при  $\sim 650^{\circ}\text{C}$  может

обеспечить аномально быструю диффузию при  $670\ldots 630^{\circ}\text{C}$  и объяснить «удивительный факт» [18], а также гораздо более удивительный: отсутствие следов крупных по сравнению с железом атомов сурьмы в Оже-спектрах изломов с устраниенной обратимой хрупкостью, хотя «время, требуемое для устранения сегрегаций, очень мало» [23].

М.Г. Лозинский в своей монографии [24] приводит кривую «горячей твердости карбонильного железа в интервале температур  $20\ldots 750^{\circ}\text{C}$  (рис. 1). На кривой твердости видны отчетливые максимумы при  $\sim 250$  и  $450^{\circ}\text{C}$ . При  $\sim 650^{\circ}\text{C}$  угол наклона кривой резко уменьшается.

Нами проведено исследование влияния температуры на сопротивление осадки (P) образцов из железа (0,008% С) при температуре  $540\ldots 740^{\circ}\text{C}$  (рис. 2).

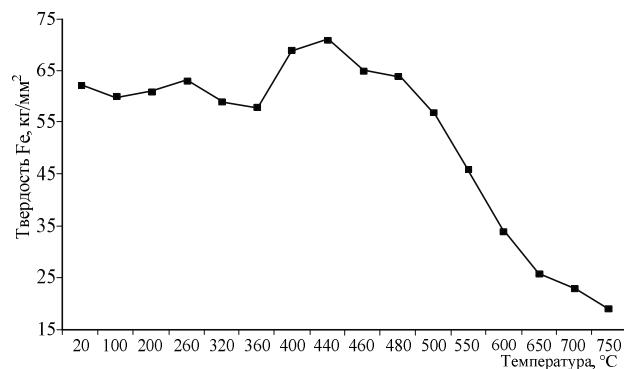


Рис. 1. Зависимость твердости железа от температуры испытания (по М.Г. Лозинскому)

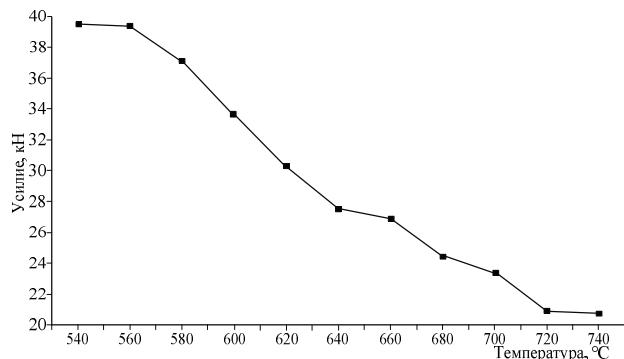


Рис. 2. Зависимость усилия при деформации на половину высоты образца железа при температуре от  $540$  до  $740^{\circ}\text{C}$

В районе  $\sim 650^{\circ}\text{C}$  наблюдается снижение темпа усилия деформации, повторяя кривую твердости М.Г. Лозинского. Такое же снижение темпа уменьшения твердости и изгиб кривых наблюдается выше температур бесспорных полиморфных

превращений у кобальта ( $\sim 470^\circ\text{C}$ ), лантана ( $\sim 600^\circ\text{C}$ ) и церия ( $\sim 450^\circ\text{C}$ ) [9]. Изгибы кривых твердости вблизи температур полиморфного превращения циркония и титана отмечены в [10]. Изгибы качественно такие же, как у железа при  $\sim 650^\circ\text{C}$ . Таким образом, при  $\sim 650^\circ\text{C}$  в Fe происходят изменения, характерные для полиморфных металлов, что подтверждается, например, изгибом кривой коэффициента диффузии (как в точке Кюри) [10], магнитной проницаемости [13], острым минимумом теплоемкости [27] и т.д.

Исследование параметров тонкой структуры железа (0,008% C) проводили на предварительно закаленных от  $1050^\circ\text{C}$  в воду образцах железа (0,008% C). Каждому режиму отпуска (через  $20^\circ\text{C}$ ) подвергали по три образца, исследование проводили дважды на одних и тех же образцах. По стандартным методикам определяли ширину рентгеновских линий 110(B<sub>110</sub>) (рис. 3), 220(B<sub>220</sub>) (рис. 4) и параметра решетки (a) (рис. 5).

На рис. 3, 4, 5 показаны минимумы при  $\sim 650^\circ\text{C}$  ширины линий (110) и (220), а также параметра решетки (a), что может свидетельствовать об изменениях тонкой структуры железа при  $\sim 650^\circ\text{C}$ .

Особо отметим: если эксперимент вести с «шагом» в  $40\text{--}50^\circ\text{C}$ , то минимум не обнаруживается. Следовательно, изменения тонкой структуры происходят в очень узком температурном интервале. Резкое падение теплоемкости железа при  $\sim 650^\circ\text{C}$  также обнаруживается в очень узком температурном интервале [30].

Интерес к происходящему в железе при  $\sim 450^\circ\text{C}$  вызван максимумами  $\delta$  и  $\psi$  при росте  $\sigma_{\text{в}}$  и  $\sigma_{0,2}$  продуктов изотермического превращения аустенита [3, 18], хрупкостью продуктов отпуска закаленной и наклепанной стали, полным растворением карбида железа при отпуске [25], хрупкостью после субкритической закалки от  $680^\circ\text{C}$  [25].

Интересна реакция на происходящее в железе при  $450^\circ\text{C}$ : Б.Г. Лившиц в учебнике [26] опустил кривую термоЭДС – t с отчетливыми эффектами при  $\sim 450^\circ\text{C}$ , A<sub>2</sub> и A<sub>3</sub>. Е.М. Савицкий [3] скрыл минимум  $\delta$  при снижении  $\sigma_{\text{в}}$  при  $400^\circ\text{C}$ , проведя кривую мимо экспериментальной точки. Диаграмма Fe-C Робертса – Аустена фундаментальна, но тепловые эффекты при  $\sim 420$  и  $\sim 470^\circ\text{C}$  (на разных сортах железа) забыты. Б.М. Могутнов и другие [27] показывают отчетливые максимум и минимум теплоемкости вблизи  $\sim 450^\circ\text{C}$ , но без единой ссылки объявляют их ошибкой эксперимента, проводя кривую теплоемкости мимо экспериментальных точек. Карл Бенедикс поддержал

идею Феликса Робина о превращении в железе «между  $400\text{--}450^\circ\text{C}$ », но это забыто. Забыто также суждение Обергоффера: «Имеем ли мы здесь (при  $\sim 450^\circ\text{C}$ ) дело с дальнейшими превращениями в чистом железе, должны показать дальнейшие исследования».

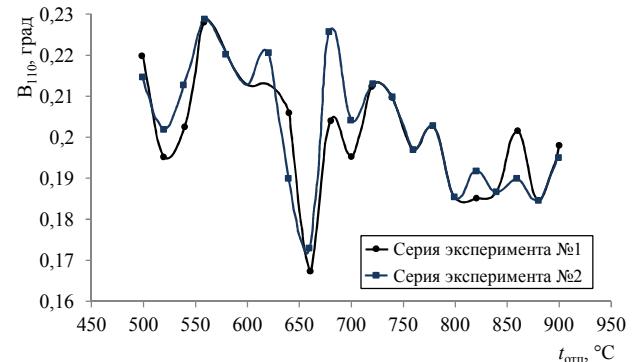


Рис. 3. Зависимость усредненного по трем точкам уширения дифракционных максимумов линии 110 (B<sub>110</sub>) от температуры отпуска чистого железа. Серия эксперимента №1 и 2

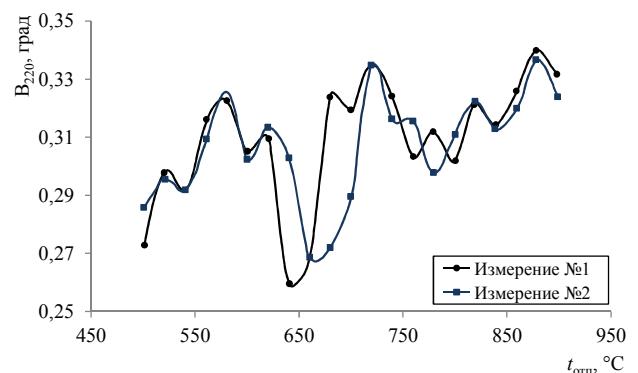


Рис. 4. Зависимость усредненного по трем точкам уширения дифракционных максимумов линии 220 (B<sub>220</sub>) от температуры отпуска чистого железа. Серия эксперимента №1 и 2

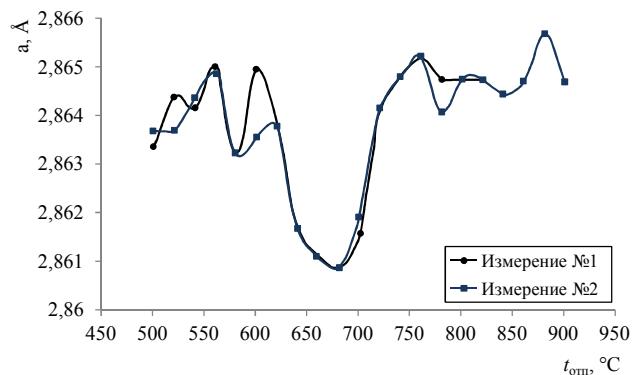


Рис. 5. Зависимость усредненного по трем точкам параметра решетки (a) от температуры отпуска чистого железа. Серия эксперимента №1 и 2

Нами проведено исследование влияния температуры на сопротивление осадки ( $P$ ) образцов из железа (0,008% С) при температуре 540–740°C (рис. 6).

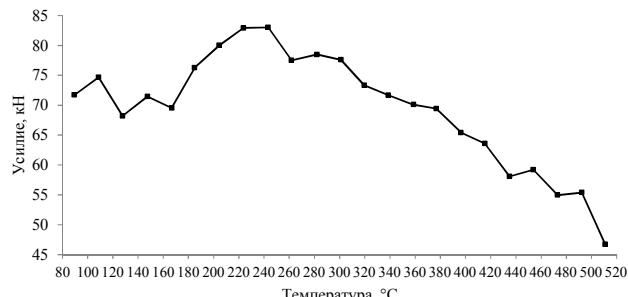


Рис. 6. Зависимость усилия при деформации на половину высоты образца железа при температуре от 80 до 520°C

Локальный максимум  $P$  при ~450°C (см. рис. 6) соответствует изгибу кривой магнитной проницаемости, максимуму твердости (М.Г. Лозинский (см. рис. 1)), что характерно для полиморфного урана. При ~450°C заметно меняется растворимость водорода и углерода в железе, что является показателем сил связи в решетке, «позволяющей» растворяться в ней до ~5 ат. % углерода [25].

Нами исследованы параметр решетки, ширина (В) линий (110) и (220) закаленного от 1050°C железа (0,008% С) после отпуска. При  $t_{\text{отп}} \approx 450^\circ\text{C}$  наблюдается еле выраженный максимум параметра решетки. Какой-либо закономерности в изменении ширины линий установить не удалось. Отсутствие корреляции между твердостью и шириной линии следует из обработки данных Г.В. Курдюмова и Н. Ослона в [28]: при  $t_{\text{отп}} \approx 430^\circ\text{C}$  отчетливый изгиб кривой  $B$  – HRC у закаленных сталей с ~0,1, ~0,4 и ~1,0% С. Отсутствие корреляции между  $B$  и НВ после отпуска ниже 380°C отмечается [29]. То же – для продуктов изотермического превращения аустенита при 420°C [18]. Отсутствие корреляции может свидетельствовать о существенном изменении в ансамблях атомов железа при ~450°C.

Обратимся к происходящему при ~200°C.

Самый мощный эффект – изгиб кривой температурной (0–1100°C) зависимости числа Лоренца – находится при ~200°C [10]. Это подтверждается резким снижением остаточной индукции перлита и сорбита при 180°C, которое Бозорт [30] назвал «неожиданным». На кривой коэрцитивной силы, максимальной индукции и потерь на гистерезис изгиб при ~200°C [12]. «В районе 200°C характер хода кривой» коэффици-

ента диффузии «изменяется» (авторов [31], которые излагают чужую версию о «ловушках» (дефектах строения), которые при 200°C вряд ли меняются). «Неожиданно» площадка текучести на кривой растяжения наклепанной стали с 0,2% С (97% феррита) исчезает после старения (20–650°C) только при 200°C [32], что, согласно Б.Г. Лившицу, является признаком отсутствия деформационного старения у Fe. Пик внутреннего трения Кёстера, «относительно природы» которого «существуют различные мнения», от содержания углерода (0,7–1,25%) и остаточного аустенита почти не зависит) [33]. Находится он при 200°C, т.е. вблизи характеристической температуры Дебая (~150°C), вычисленной по теплоемкости. Даркен, уничтоживший 200-градусный пик «горячей» твердости железа отжигом при 910°C (54 часа) в водороде, не учел, что он, будучи в расплаве, а затем улетучившийся при горячем переделе, оставляет «след» в пониженной пластичности при 20°C. В паре Cu – Fe кривая термоЭДС «имеет точку поворота при ~250°C». По аналогии с кривой термоЭДС пары Fe – Ni, имеющей изгиб в точке Кюри никеля (360°C) [12], можно предполагать превращение в Fe при ~200°C. Робертс-Аустен показал отчетливый тепловой эффект у Fe не только при  $A_3$ ,  $A_1$ , ~620, ~450, но и при ~220°C. «Закон роста окисной пленки на Fe является логарифмическим (200°C) и становится параболическим при температуре, превышающей эту величину». «При температуре 200°C, по-видимому, механизм окисления претерпевает глубокие изменения» [3]. При ~230°C имеет место мощный изгиб модуля сдвига мягкой стали [35]. Второй изгиб при ~110°C может быть связан тоже с превращением, т.к. у закаленных [3] или наклепанных [36] сталей после отпуска при 100°C максимальная твердость.

Нами изучено влияние температуры отпуска железа (0,008% С) после закалки в воду от 1050 и 1220°C и отпуска в интервале температур 100–350°C на параметры тонкой структуры. Несмотря на большой разброс экспериментальных данных, что, возможно, связано с трудностью соблюдения температурного режима в печи вблизи ~200°C, после отпуска при 210°C наблюдается максимум параметра решетки и ширины линии (110); у ширины линии (220) максимум после отпуска при 180°C. Эти данные подтверждают заметные изменения в железе при этих температурах, которым Обергоффер приписывает раздвоение точки Кюри цементита эвтектоидной

стали, которого в нашем железе нет.

При 220°C явный максимум сопротивления осадки (см. **рис. 6**) образцов из чистого железа (0,008% С), повторяющий максимум горячей твердости железа [24] (см. **рис. 1**).

По-видимому, эти изменения свойств железа находят свое продолжение в изгибах при ~200°C: удлинения при нагреве стали с 0,25% С [12] и стали 70, предварительно наклепанной при 300°C [33]; кривой коэрцитивной силы после отпуска при 200°C закаленной стали с ~1,0% С [3]; в минимуме  $\delta$  и  $\psi$  при ~200°C нормализованной и термоулучшенной стали с 0,47% С, несмотря на снижение  $\sigma_s$  [3]; в максимуме теплопроводности стали с 1,23% С после отпуска при 200°C [37]; в изгибе фундаментальной дилатограммы закаленной стали при ~180°C [38].

### Заключение

Аномалии на температурных зависимостях механических и физических свойств могут быть следствием превращения в железе при ~200, ~450 и ~650°C, которое, возможно, определяет аномалии механического поведения сталей. Признание превращений при этих температурах позволяет объяснить: экстремальные свойства продуктов изотермического превращения аустенита, ступенчатой закалки, отпуска мартенсита, аномально высокую диффузию, появление стимула к рекристаллизации аустенита, природу обратимой отпускной хрупкости (~650°C); экстремальные значения свойств продуктов изотермического превращения аустенита, продуктов отпуска мартенсита после наклева и субкритической закалки, исчезновение карбида железа, природу осмундита (~450°C); причину снижения намагниченности перлита, сорбита и мартенсита, максимумов ударной вязкости и твердости железа, исчезновение площадки текучести на кривой растяжения наклепанной стали после старения, природу необратимой отпускной хрупкости (природа последней, как и обратимой до сих пор дискуссионна) (~200°C) и др.

### Список литературы

- Гаев И.С., Шеянова Е.В. Полиморфизм и его влияние на свойства железа // Материаловедение: материалы симпозиума по металлургии и металловедению, посвященного 100-летию открытия Д.К.Черновым полиморфизма железа. М.: Наука, 1971. С. 26 – 35.
- Тыркель Е. История развития диаграммы железо – углерод. М.: Машиностроение, 1968. 280 с.
- Гудремон Э. Специальные стали. В 2-х т. Т.1. М.: Металлургиздат, 1959. 952 с.
- Обергоффер Э. Техническое железо. М.; Л.: Металлургиздат, 1940. 535 с.
- Савицкий Е.М. Влияние температуры на механические свойства металлов и сплавов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 294 с.
- Морозов О.П. О некоторых закономерностях превращения в железе при охлаждении с высокими скоростями / О.П. Морозов, Д.А. Мирзаев, М.М. Штейнберг // ФММ. 1971. Т.32. №6. С. 1290-1296.
- Шахназаров К.Ю., Шахназаров А.Ю. 430±30°C – узловая (критическая) температура железа и углеродистой стали // МИТОМ. 2001. №11. С. 24-25.
- Малышев К.А. Фазовый наклеп аустенитных сплавов на железоникелевой основе / К.А. Малышев, В.В. Сагарадзе, И.П. Сорокин, Н.Д. Земцова, В.А Теллов, А.И. Уваров. М.: Наука, 1982. 260 с.
- Васильева А.Г., Погодин-Алексеев Г.И. Аномалия прочности и пластичности в межкритическом интервале // МИТОМ. 1957. №1. С. 23-29.
- Powell R.W. Further measurements of the thermal and electrical conductivity of iron at high temperatures // The proceedings of the physical society. 1939. V. 51. Part 3. №285. Р. 407-418.
- Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А. Термодинамика железоуглеродистых сплавов. М.: Металлургия, 1972. 328 с.
- Лившиц Б.Г. Физические свойства сплавов. М.: Металлургиздат, 1946. 320 с.
- Бозорт Р. Ферромагнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1956. 784 с.
- Schulze A. Über eine besondere erscheinung bei umwandlungen, die sich über ein temperaturgebiet erstrecken // Zeitschrift für metallkunde. 1935. Bd. 27. №11. S. 251-255.
- Новиков И.И. Теория термической обработки. М.: Металлургия, 1978. 392 с.
- Крамаров М.А., Шахназаров Ю.В. Сопротивление распространению трещины стали 40Х в зависимости от температуры отпуска // МИТОМ. 1971. №7. С. 76-77.
- Мороз Л.С. Тонкая структура и прочность стали. М.: Металлургиздат, 1957. 159 с.
- Перлит в углеродистых сталях / В.М. Счастливцев, Д.А. Мирзаев, И.Л. Яковлева, К.Ю. Окишев, Т.И. Табатчикова, Ю.В. Хлебникова. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 311 с.
- Садовский В.Д., Фокина Е.А. Остаточный аустенит в закаленной стали. М.: Наука, 1968. 113 с.
- Григорович В.К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. М.: Наука, 1970. 292 с.
- Садовский В.Д. Итоги дискуссии по отпускной хрупкости // МИТОМ. 1957. №6. С. 24-42.
- Рудницкий Н.П. Статические механические свойства стали АК29 в диапазоне температур 290-1500 К // Металлы. 2003. №1. С. 57-62.
- Устиновщик Ю.И., Банных О.А. Природа отпускной хрупкости сталей. М.: Наука, 1984. 240 с.
- Лозинский М.Г. Высокотемпературная металлография. М.: Машгиз, 1956. 312 с.
- Гриднев В.Н., Петров Ю.Н., Трефилов В.И. Вопросы физики металлов и металловедения. Киев: Изд-во АН УССР, 1960. №10.
- Лившиц Б.Г., Крапошин В.С., Линецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1980. 320 с.
- Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А. Термодинамика железоуглеродистых сплавов. М.: Металлургия, 1972. 328 с.

28. Шахназаров Ю.В., Андреева В.Д. Твердость и ширина рентгеновской линии углеродистых и среднелегированных сталей после отпуска при 20–670°C // Материаловедение, пластическая и термическая обработка. СПб., 2001. С. 34–36.
29. Физическое металловедение / Я.С. Уманский, Б.Н. Финкельштейн, М.Е. Блантер, С.Т. Кишкин М.: Металлургиздат, 1955. 724 с.
30. Мороз Л.С., Чечулин Б.Б. Водородная хрупкость металлов. М.: Металлургия, 1967. 256 с.
31. Бабич В.К., Гуль Ю.П., Долженков И.Е. Деформационное упрочнение стали. М.: Металлургия, 1972. 320 с.
32. Белоус М.В., Черепин В.Т., Васильев М.А. Превращение при отпуске стали. М.: Металлургия, 1973. 323 с.
33. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1965. 429 с.
34. Белл Дж.Ф. Экспериментальные основы механики деформируемых твердых тел. М.: Наука, 1984. Ч. 1. 600 с.
35. Кутяйкин В.Г. Влияние деформации и термической обработки при металлургическом переделе на искажения кристаллической решетки и механических свойств сталей // МИТОМ. 2002. №8. С. 13–7.
36. Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977. 236 с.
37. Лившиц Б.Г. Физические свойства сплавов. М.: Металлургиздат, 1946. 320 с.

Материал поступил в редакцию 22.10.16.

#### INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

DOI:10.18503/1995-2732-2017-15-1-70-78

## ABNORMAL PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF IRON RESULTANT FROM TRANSFORMATIONS AT ~650, ~450 AND ~200°C

**Karen Yu. Shakhnazarov** – Ph.D. (Eng.), Associate Professor

St. Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russia. E-mail: karen812@yandex.ru. ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7501-6590>

### Abstract

**Problem Statement (Relevance):** The need for a thorough study of the relationship between the temperature and the properties of iron is due to the following: iron is the "main" base of the "main" industrial alloys (steels); the body-centered cubic lattice characteristic of iron at low temperatures is unique and theoretically impossible, but it still exists; the heat capacity of iron «is contradictory to» Debye theory not only when it reaches Curie point (~ 770°C), but also at ~ 200°C, ~ 450°C and ~ 650°C, which leads to the assumptions that transformations may occur in iron when it reaches the above temperatures. **Objectives:** The aim of the research is to use the literature and empirical data to justify the transformations that occur in iron at ~200°C, ~450°C and ~650°C in order to explain the properties of steels. **Methods Applied:** The specimens used in the research were almost pure iron (0.008% C). A 20°C step was used for the experiment, which included an x-ray diffraction analysis and identifying the resistance to sinking strain (with the help of Gleeb 3800). The methodology is based on the following propositions by B.G. Livshits: «Any property can be used for analyzing the phase equilibrium»; by A.A. Vertman, A.M. Samarin: «One can choose any from around 50 properties currently used in physical and chemical analysis as structure-sensitive properties»; by A.A. Bochvar: «As a measured physical property, one can be take hardness..., electrical conductivity..., density, linear expansion coefficient and so on». **Originality:** Based on the empirical and theoretical data on abnormal physical and mechanical properties of iron (and steel as its derivative) the article describes why transformations occur in iron at ~ 650°C, ~ 450°C, ~ 200°C. By recognizing the transformations that occur in iron at the above temperatures one can explain the nature of multiple abnormal properties of iron and steel. **Findings:** Using the following curves: «resistance to sinking strain» and «fine structure of iron depending on the temperature» – and abundant literary evidence describing the physical and mechanical properties of iron (and steel), the

article states that transformations occur in iron at ~200°C, ~450°C and ~650°C. **Practical Relevance:** By recognizing that the suggested transformations do take place, one can find the explanation for multiple abnormal properties demonstrated by iron and steel, as well as predict the properties of steels that are exposed to the above mentioned temperatures as part of the heat treatment process.

**Keywords:** Iron, steel, polymorphism, transformation, TRIP effect, hardness, strength, ductility, heat capacity.

### References

1. Gaev I.S., Sheyanova E.V. Polymorphism and his impact on the properties of iron. *Metallovedenie. Materialy simpoziuma po metallovedeniyu, posvyashchennogo 100-letiyu otkrytiya D.K. Chernovym polimorfizma zheleza* [Proceedings of the Symposium on Metallurgy and Science of Metals marking the 100th anniversary of Chernov's discovery of polymorphism in iron]. Moscow: Nauka, 1971, pp. 26–35. (In Russ.)
2. Tyrel E. *Istoriya razvitiya diagrammy zhelezo – uglerod* [The history of Iron-Carbon Diagram]. Moscow: Mashinostroenie, 1968. 280 p. (In Russ.)
3. Gudremont E. *Spetsialnye stali* [Special steels]. Vol. 1. Moscow: Metallurgizdat, 1959. 952 p. (In Russ.)
4. Obergofer E. *Tekhnicheskoe zhelezo* [Technical iron]. Moscow, Leningrad: Metallurgizdat, 1940. 535 p. (In Russ.)
5. Savitsky E.M. *Vliyanie temperatury na mekhanicheskie svoystva metallov i splavov* [The effect of temperature on the mechanical properties of metals and alloys]. Moscow, 1957. 294 p. (In Russ.)
6. Morozov O.P., Mirzaev D.A., Steinberg M.M. On some regular transformations that occur in iron under rapid cooling conditions. *FMM*, 1971, vol. 32, no. 6, pp. 1290–1296. (In Russ.)
7. Shakhnazarov K.Yu., Shakhnazarov A.Yu.  $430 \pm 30^\circ\text{C}$  – a nodal (critical) temperature of iron and carbon steel. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov* [Metallography and heat treatment of metals]. 2001, no.11, pp. 24–25. (In Russ.)
8. Malyshev K.A., Sagaradze V.V., Sorokin I.P., Zemtsova N.D., Teplov V.A., Uvarov A.I. *Fazoviy naklep austenitnykh splavov na zhelezonikelevoy osnove* [The phase hardening of austenitic iron-

- nickel alloys]. Moscow: Nauka, 1982. 260 p. (In Russ.)
9. Vasilieva A.G., Pogodin-Alekseev G.I. The anomaly of strength and ductility in the intercritical range. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov* [Metallography and heat treatment of metals]. 1957, no. 1, pp. 23–29. (In Russ.)
  10. Powell R.W. Further measurements of the thermal and electrical conductivity of iron at high temperatures. The proceedings of the physical society. 1939, vol. 51, part 3, no. 285, pp. 407–418. (In Russ.)
  11. Mogutnov B.M., Tomilin I.A., Shvartsman L.A. *Termodynamika zhelezouglodistykh splavov* [The thermodynamics of iron-carbon alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1972. 328 p. (In Russ.)
  12. Livshits B.G. *Fizicheskie svoystva splavov* [The physical properties of alloys]. Moscow: Metallurgizdat, 1946. 320 p. (In Russ.)
  13. Bozorth R. *Ferromagnetism* [Ferromagnetism]. Moscow, 1956. 784 p. (In Russ.)
  14. Schulze A. On a special phenomenon in transformations that extend over a temperature range. *Journal of metallurgy*. 1935, no.11, pp. 251–255. (In Russ.)
  15. Novikov I.I. *Teoriya termicheskoy obrabotki* [The theory of heat treatment]. Moscow: Metallurgiya, 1978. 392 p. (In Russ.)
  16. Kramarov M.A., Shakhnazarov Yu.V. The crack resistance of 40X steel determined by the tempering temperature. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov* [Metallography and heat treatment of metals]. 1971. no.7, pp 76–77. (In Russ.)
  17. Moroz L.S. *Tonkaya struktura i prochnost' stali* [The fine structure and strength of steel]. Moscow: Metallurgizdat, 1957. 159 p. (In Russ.)
  18. Schastlivtsev V.M., Mirzaev D.A., Yakovleva I.L., Okishev K.Yu., Tabatchikova T.I., Khlebnikova Yu.V. *Perlit v uglerodistykh stalyakh* [Perlite in carbon steels]. Ekaterinburg, 2006. 311 p. (In Russ.)
  19. Sadovsky V.D., Fokina E.A. *Ostatochniy austenit v zakalennoy stali* [Retained austenite in hardened steel]. Moscow: Nauka, 1968. 113 p. (In Russ.)
  20. Grigorovich V.K. *Elektronnoe stroenie i termodinamika splavov zheleza* [The electronic structure and the thermodynamics of iron alloys]. Moscow: Nauka, 1970. 292 p. (In Russ.)
  21. Sadovsky V.D. The results of the discussion on temper brittleness. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov* [Metallography and heat treatment of metals], 1957, no. 6, pp. 24–42. (In Russ.)
  22. Rudnitskiy N.P. The static mechanical properties of AK29 steel in the temperature range of 290 to 1500 K. *Metally*, 2003, no. 1, pp. 57–62. (In Russ.)
  23. Ustinovshchikov Yu.I., Bannykh O.A. *Priroda otpusknay khru-pkosti staley* [The nature of temper embrittlement in steels]. Moscow: Nauka, 1984. 240 p. (In Russ.)
  24. Lozinskiy M.G. *Vysokotemperaturnaya metallografiya* [High-temperature metallography]. Moscow: Mashgiz, 1956. 312 p. (In Russ.)
  25. Gridnev V.N., Petrov Yu.N., Trefilov V.I. *Voprosy fiziki metallov i metallovedeniya* [Some Problems of Physics of Metals and Metallurgy]. Kiev, 1960, no. 10. (In Russ.)
  26. Livshits B.G., Kraposhin V.S., Linetskiy Ya.L. *Fizicheskie svoystva metallov i splavov* [The physical properties of metals and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1980. 320 p. (In Russ.)
  27. Mogutnov B.M., Tomilin I.A., Shvartsman L.A. *Termodynamika zhelezouglodistykh splavov* [The thermodynamics of iron-carbon alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1972. 328 p. (In Russ.)
  28. Shakhnazarov Yu.V., Andreeva V.D. The hardness and the width of the X-ray line of carbon and medium-alloy steels after tempering at 20–670°C. *Materialovedenie, plasticheskaya i termicheskaya obrabotka*. [Materials Science, Shaping and Heat Treatment]. St. Petersburg, 2001, pp. 34–36. (In Russ.)
  29. Umanskiy Ya.S., Finkelstein B.N., Blanter M.E., Kishkin S.T. *Fizicheskoe metallovedenie* [Physical metallurgy]. Moscow: Metallurgizdat, 1955. 724 p. (In Russ.)
  30. Moroz L.S., Chechulin B.B. *Vodorodnaya khrupkost' metallov* [Hydrogen embrittlement of metals]. Moscow: Metallurgiya, 1967. 256 p. (In Russ.)
  31. Babich V.K., Gul Yu.P., Dolzhenkov I.E. *Deformazionnoe uprochnenie stali* [Strain hardening of steel]. Moscow: Metallurgiya, 1972. 320 p. (In Russ.)
  32. Belous M.V., Cherepov V.T., Vasiliev M.A. *Prevrashchenie pri otpuske stali* [Transformation of steel during tempering]. Moscow: Metallurgiya, 1973. 323 p. (In Russ.)
  33. Kubaschewski O., Hopkins B. *Okislenie metallov i splavov* [Oxidation of metals and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1965. 429 p. (In Russ.)
  34. Bell. J.F. *Eksperimentalnye osnovy mekhaniki deformiruemyykh tverdykh tel* [Basic experiments of deformable solid mechanics]. Moscow: Nauka, 1984, part 1, 600 p. (In Russ.)
  35. Kutyaykin V.G. The impact of deformation and heat treatment on lattice strain and the mechanical properties of steels. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov* [Metallography and heat treatment of metals]. 2002. no. 8. pp. 13–17. (In Russ.)
  36. Kurdyumov G.V., Utevsky L.M., Entin R.I. *Prevrashcheniya v zheleze i stali* [Transformations in iron and steel]. Moscow: Nauka, 1977. 236 p. (In Russ.)
  37. Livshits B.G. *Fizicheskie svoystva splavov* [The physical properties of alloys]. Moscow: Metallurgizdat, 1946. 320 p. (In Russ.)

Received 22/10/16

---

**Образец для цитирования**

Шахназаров К.Ю. Аномалии физико-механических свойств железа как следствие превращений в нем при ~650, ~450 и ~200°C // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2017. Т.15. №1. С. 70–78. doi:10.18503/1995-2732-2017-15-1-70-78

**For citation**

Shakhnazarov K.Yu. Abnormal physical and mechanical properties of iron resultant from transformations at ~650, ~450 and ~200°C. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2017, vol. 15, no. 1, pp. 70–78. doi:10.18503/1995-2732-2017-15-1-70-78

---