<u>ΥCΠΕΧИ ΦИЗИЧЕСКИХ НАУК</u>

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Изотермическое мартенситное превращение

В.А. Лободюк, Э.И. Эстрин

Наиболее характерной чертой мартенситных превращений долгое время считался их атермический характер — развитие превращений при изменении температуры с огромной и не зависящей от температуры скоростью, а также прекращение превращений в изотермических условиях. В последние десятилетия обнаружено и изучено изотермическое мартенситное превращение (ИМП), длительно развивающееся во времени при низких температурах. В обзоре рассмотрены основные экспериментальные данные по кинетике ИМП, влияние на него различных воздействий, существующие теоретические представления о природе ИМП, связь ИМП с другими кинетическими вариантами фазовых превращений и с другими низкотемпературными термически активируемыми процессами в твердых телах.

PACS numbers: 64.70.Kb, 81.30.-f, 81.30.Kf

Содержание

- 1. Введение (745).
- 2. Общие закономерности мартенситных превращений (745).
- Кинетика изотермического мартенситного превращения в сплавах на основе железа (746).
 3.1. Общие закономерности. 3.2. Влияние состава. 3.3. Влияние

внешних воздействий. 3.4. Автокаталитический эффект при мартенситном превращении.

- Изотермическое мартенситное превращение в сплавах на основе меди и в других материалах (755).
- Морфологические особенности и микроструктура изотермического мартенсита (758).
- 6. Теория изотермического мартенситного превращения (761).
- Изотермическое мартенситное превращение и другие термически активируемые процессы в твердых телах (763).
- 8. Заключение (764).

Список литературы (764).

1. Введение

Основная особенность изотермического мартенситного превращения (ИМП), отличающая его от всех других фазовых превращений, заключается в том, что оно

В.А. Лободюк. Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова Национальной АН Украины
03142 Киев, просп. Вернадского 36, Украина Тел. (38-044) 444-95-47
Е-mail: lobodyuk@imp.kiev.ua
Э.И. Эстрин. Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина
105005 Москва, 2-я Бауманская ул. 9/23, Российская Федерация Тел. (095) 777-93-44
E-mail: mogutnov@imph.msk.ru

Статья поступила 30 апреля 2004 г., после доработки 23 марта 2005 г.

развивается во времени при низкой температуре. Рассмотрение закономерностей этого превращения, его природы и связи с другими процессами в твердых телах и является предметом настоящего обзора.

Обзор построен следующим образом. В разделе 2 кратко рассмотрены общие закономерности мартенситных превращений, рассмотрена история развития современных представлений о мартенситном превращении (МП). Без материалов этого раздела нельзя понять специфику ИМП. В разделе 3 представлены экспериментальные данные по кинетике ИМП в сплавах на основе железа. Исторически это были первые сплавы, в которых было обнаружено и затем детально изучено ИМП. В этом разделе приведены также данные о влиянии химического состава сплавов и различного рода воздействий на ИМП. Раздел 4 посвящен изложению экспериментальных данных по кинетике ИМП в сплавах на основе меди и в других материалах. Результаты, приведенные в этом разделе, показывают, что ИМП — явление, имеющее универсальный характер. Структура продуктов ИМП рассмотрена в разделе 5, основные аспекты теории ИМП — в разделе 6. Связь ИМП с другими термически активируемыми процессами в твердых телах анализируется в разделе 7.

2. Общие закономерности мартенситных превращений

Изучению закономерностей МП, начатому еще в конце XIX века, посвящено большое количество работ, результаты которых суммированы в ряде обзоров и монографий [1-11]. Именно МП обусловливает упрочнение сталей при закалке и такие необычные механические свойства сплавов, нашедшие широкое применение в различных областях техники и медицины, как обратимая деформация, обусловленная этим превращением (эффект памяти формы), сверхупругость, сверхпластичность, высокое демпфирование.

Если еще сравнительно недавно термин "мартенситное превращение" применяли только для описания превращения, происходящего в сталях при закалке, то в настоящее время этот термин приобрел значительно более широкое значение. Под мартенситным превращением теперь принято понимать один из основных видов фазовых превращений в твердом состоянии, главными чертами которого являются отсутствие изменений концентрации фаз (бездиффузионный характер превращения) и строго закономерный, упорядоченный, коллективный характер перемещения атомов в процессе превращения на расстояния, не превышающие межатомные (кооперативный механизм превращения).

Помимо сталей, мартенситное превращение обнаружено в очень многих материалах: в чистых металлах (Fe, Co, Ti, U, Li, Na, Zr, Ce, Tl и др.), в сплавах на основе этих и других металлов (Fe–Ni, Fe–Mn, Ti–Mo, Ti–Ni, Ti–Mn, Ti–Zr, Ti–Cr, Ti–Fe, U–Cr, Li–Mg, Cu–Al, Cu–Zn, Cu–Sn, Au–Cd, Mn–Cu, Co–Ni, In–Tl и др.), в органических и неорганических соединениях. Круг материалов, в которых наблюдается мартенситное превращение, непрерывно расширяется. Продуктами МП могут быть как термодинамически стабильные фазы (как в случае превращений в чистых металлах), так и метастабильные фазы (мартенсит стали, мартенситные фазы сплавов Cu–Al, Cu–Sn, Cu–Zn, Ti–Ni и др.).

Широкая распространенность МП, своеобразный характер этого превращения, сближающий его с другими кооперативными процессами в твердых телах (двойникованием, образованием сбросов и др.), огромное практическое значение обусловили значительный интерес к МП и проведение большого числа работ, посвященных изучению МП. Результатом этих работ явилось установление основных закономерностей механизма, кинетики и кристаллографии превращения, создание современной теории МП [1, 4, 7].

Основные кинетические особенности МП заключаются в следующем.

1. МП при охлаждении начинается при некоторой температуре T_s (обозначаемой также M_s), называемой мартенситной точкой. Обычно положение T_s не зависит от скорости охлаждения.

2. Скорость превращения очень велика даже при низких температурах. Это дало основание считать МП атермическим процессом, т.е. процессом, при котором зарождение и рост кристаллов новой фазы не зависят от температуры.

3. Превращение распространяется на область температур от мартенситной точки T_s до некоторой температуры T_f (или M_f), ниже которой превращение не происходит даже при наличии непревращенной исходной фазы. В изотермических условиях в интервале $T_s - T_f$ превращение в большинстве случаев быстро затухает и возобновляется при снижении температуры, так что количество образующейся фазы является функцией температуры. Зависимость количества образующегося мартенсита от температуры описывается так называемой *мартенситной кривой*, имеющей общий для всех случаев МП вид (рис. 1).

4. Кристаллы мартенсита в большинстве случаев растут с огромной скоростью, близкой к скорости звука. Скорость роста практически не зависит от температуры и значительно больше в направлении, парал-



Рис. 1. Мартенситная кривая — зависимость количества мартенсита от температуры [9].

лельном плоскости межфазной границы кристалла мартенсита, чем в направлении, перпендикулярном этой плоскости. Именно большая и не зависящая от температуры скорость роста дает основание считать, что рост мартенситных кристаллов не является термически активируемым процессом.

5. Развитие превращения происходит главным образом за счет образования новых кристаллов, а не в результате увеличения размеров ранее возникших. В случае термоупругого МП увеличение количества мартенситной фазы может происходить и за счет подрастания уже имеющихся кристаллов.

3. Кинетика изотермического мартенситного превращения в сплавах на основе железа

3.1. Общие закономерности

До сравнительно недавнего времени считалось, что одной из наиболее характерных особенностей МП является развитие превращения ниже мартенситной точки только при охлаждении и быстрое затухание при постоянной температуре. Наблюдавшееся иногда после закалки незначительное увеличение количества мартенсита во времени рассматривалось как побочное явление, связанное, например, с релаксацией закалочных напряжений.

Положение изменилось после того, как Г.В. Курдюмов на основании разработанной им теории, рассматривавшей МП как один из видов фазовых превращений в твердом состоянии, пришел к заключению, что при достаточно низкой температуре превращение должно развиваться в изотермических условиях [1, 2]. В серии работ, выполненных Г.В. Курдюмовым и О.П. Максимовой [12–14], ИМП было обнаружено экспериментально. Результаты, полученные Курдюмовым и Максимовой, дали толчок к проведению большого числа экспериментальных и теоретических работ, приведших к существенному прогрессу в понимании природы, механизма и закономерностей ИМП.

Несколько слов о предыстории вопроса.

Первое упоминание о развитии МП во времени при постоянной температуре относится, по-видимому, к 1908 г., когда Бенедикс обнаружил возникновение характерного мартенситного рельефа на микрошлифе закаленного образца стали с 1,6 % С через несколько часов после приготовления микрошлифа [15]. Аналогичный результат был получен в [16]. Спонтанное образование мартенсита при комнатной температуре было установлено методом измерения твердости [17], а также рентгенографическим методом [18]. По результатам измерения удельного объема было обнаружено длительное (свыше 4 ч) изотермическое образование мартенсита при относительно низкой (-17°C) температуре [19]. Заметное повышение твердости (от 74,3 до 79,4 ед.) при увеличении длительности выдержки в жидком кислороде от 12 до 24 ч было установлено в стали с 0,86 % C, 13,66 % Co, 9,31 % Cr [20]. Эти данные, наряду с полученными в [19], являются первыми свидетельствами длительного протекания МП при низких температурах.

Сведения о развитии мартенситного превращения в изотермических условиях содержатся также в [21-23]. В этих работах установлено, что несколько ниже мартенситной точки происходит изотермическое превращение аустенита в мартенсит. В стали с 1,2 % С при понижении температуры ниже мартенситной точки T_s интенсивность изотермического превращения повышалась, достигала максимума при переохлаждении на 70° ниже T_s , а затем уменьшалась [24].

При изучении причин, вызывающих изменение размеров закаленных изделий при их работе или вылеживании при комнатной температуре, было установлено, что изменение длины образцов инструментальной стали, наблюдающееся при комнатной температуре, связано с изотермическим превращением остаточной высокотемпературной фазы (аустенита) в структуру, имеющую больший удельный объем (мартенсит) [25-27]. Переход аустенита в мартенсит при закалке не прекращается тотчас после охлаждения образца и до 5 % остаточного аустенита превращается в мартенсит изотермически при комнатной температуре. Изотермическое превращение аустенита сравнительно быстро происходит в течение первых полутора часов после закалки и продолжается со значительно меньшей скоростью в течение нескольких месяцев.

Исследование процесса тепловой стабилизации аустенита в сталях с $T_s > 120$ °C показало, что при изотермической выдержке ниже T_s образуется мартенсит [28]. Количество изотермического мартенсита при понижении температуры увеличивается до некоторого максимума (3,7%) и затем уменьшается почти до нуля.

Таким образом, к 1947–1948 гг. имелись экспериментальные данные о возможности изотермического превращения аустенита в мартенсит. Эти данные могут быть обобщены следующим образом. При достижении некоторой температуры, расположенной внутри мартенситного интервала ($T_s - T_f$), в течение определенного времени наблюдается изотермическое превращение аустенита в мартенсит. Количество изотермически образующегося мартенсита зависит от степени переохлаждения. Наиболее интенсивно превращение протекает при температуре на 50–100 К ниже T_s ; при большем переохлаждении, а также вблизи мартенситной точки интенсивность превращения снижается. Количество изотермически возникающего мартенсита обычно невелико, порядка 3-5%.

В свете господствовавших в то время представлений о МП как о процессе чисто механическом, вызываемом, подобно двойникованию, исключительно механическими причинами [19, 21], образование мартенсита в изотермических условиях рассматривалось как явление, связанное с релаксацией напряжений, обусловливающей дополнительное образование мартенсита при постоянной температуре.

Современный этап в изучении ИМП начался с уже упоминавшихся работ Курдюмова [1, 2] и Курдюмова и Максимовой [12-14]. Было показано, что скорость превращения аустенита в мартенсит зависит от температуры и при достаточно низких температурах практически равна нулю. В углеродистой (1,65 % С), марганцевой (0,7 % C, 6,5 % Мп, 2 % Си) и быстрорежущей (1,0 % С, 7,0 % Cr, 3,6 % W, 1,0 % V) сталях скорость МП ниже температуры -50 °C становится измеримой, а при температуре кипения жидкого азота (-196°C) очень малой (рис. 2). При сравнительно низком положении T_s аустенит может быть частично (в углеродистой и быстрорежущей сталях) или полностью (в марганцевых сталях) переохлажден до температур, расположенных значительно ниже T_s . Превращение переохлажденного аустенита происходит при последующем нагреве; количество мартенсита в некоторых случаях увеличивается при нагреве на 30 % и более.

Характер ИМП меняется с понижением температуры. При высоких температурах, при которых еще возможно ИМП, процесс быстро затухает. При более низких температурах длительность ИМП увеличивается от нескольких минут до нескольких часов в области температур от -40 до -50 °C и от -100 до -120 °C соответственно и превышает 10 ч (в легированных сталях) при температуре жидкого азота. Для всех трех исследованных сталей установлено уменьшение скорости превращения с понижением температуры. Если после охлаждения



Рис. 2. Зависимость начальной приведенной скорости ИМП (*v*) в марганцевых сталях с различными мартенситными точками от температуры: (*I*) Fe-0,85 % C-2,2 % Mn, $T_s = +155$ °C; (*2*) Fe-0,95 % C-3,5 % Mn, $T_s = +85$ °C; (*3*) Fe-0,70 % C-6,5 % Mn-2 % Cu, $T_s = -50$ °C [2].

до -196 °C образец быстро перенести в среду с комнатной температурой, аустенитное состояние сохраняется, мартенситная фаза не возникает. Таким образом, оказалось возможным полностью подавить МП и при охлаждении, и при нагреве.

Оценка энергии активации превращения дала значения 650, 780 и 900 кал моль⁻¹ для сталей У16, ЭИ184 и 38С соответственно. Эти величины намного меньше энергии активации диффузионных процессов, составляющей десятки тысяч кал моль⁻¹.

Таким образом, в этих работах были получены новые и принципиально важные для понимания природы МП результаты, показавшие, что многие устоявшиеся к тому времени представления о характере и кинетике МП (о невозможности его подавления быстрым охлаждением, о том, что количество мартенситной фазы определяется практически только температурой, и др.) нуждаются в пересмотре и существенных изменениях. Дальнейшие исследования были направлены на детальное изучение закономерностей и особенностей ИМП.

Остановимся на основных результатах этих исследований.

Установлено, что ИМП так же, как и МП при непрерывном охлаждении, развивается главным образом за счет образования новых кристаллов мартенсита, а не за счет подрастания уже имеющихся. Скорость роста кристаллов мартенсита при ИМП даже при таких низких температурах, как –196°С, очень велика, и в целом скорость ИМП определяется скоростью зарождения кристаллов мартенсита.

В [29, 30] на примере стали Fe-0,85 % C-2,2 % Mn показано, что при понижении температуры (удалении от мартенситной точки) скорость ИМП быстро возрастает, а затем так же резко уменьшается (см. рис. 2). Увеличение скорости при понижении температуры связано с тем, что по мере удаления от температуры равновесия работа образования зародышей быстро уменьшается, а энергия тепловых колебаний вблизи максимума скорости (около 0°С) еще сравнительно высока, что обеспечивает большую вероятность термических флуктуаций и появление, соответственно, значительного количества критических зародышей, реализующихся при выдержке. Если это действительно так, то, замедлив процесс образования зародышей, можно наблюдать всю температурную зависимость ИМП. Работу, затрачиваемую на образование зародышей при комнатной температуре, можно повысить путем понижения температуры МП. Подобный подход был подтвержден экспериментами на стали с 0,95 % С и 3,5 % Mn с более низкой мартенситной точкой $(T_{\rm s} = 85\,^{\circ}{\rm C})$. В этой стали ИМП наблюдалось во всем температурном интервале перехода (см. рис. 2). Замедление начальной скорости превращения было обнаружено и в стали Fe-0,7 % C-6,5 % Mn-2 % Cu с $T_s = -50$ °C; в этом случае наблюдалась только нисходящая ветвь температурной зависимости скорости ИМП.

Температурная зависимость скорости ИМП установлена и для ряда сплавов Fe-Ni-Mn, в которых содержание никеля составляло 22,7-23,8%, марганца 3,1-3,4% ($T_{\rm s}$ от +12 до -55°C). Во всех этих сплавах происходило изотермическое МП. С понижением температуры начала превращения положение максимума скорости перехода смещалось в сторону низких температур и тем сильнее, чем ниже мартенситная точка. Вблизи температуры -196°C скорость превращения станови-

лась близкой к нулю. На этих сплавах впервые была получена полная кривая температурной зависимости скорости превращения, имеющая такой же вид (кривая с максимумом), как и при других фазовых превращениях.

Наличие ИМП в высокохромистой стали с мартенситной точкой около -65 °C было установлено как при непосредственном охлаждении до температур в интервале от -70 до -150 °C, так и после предварительного переохлаждения образцов до -196 °C [31]. Начальная скорость превращения имела четко выраженную температурную зависимость с максимумом при -140 °C. Однако полностью подавить превращение при охлаждении в этой стали авторам не удалось, в связи с чем они пришли к выводу, что изотермическому мартенситному превращению всегда предшествует атермическое.

Аналогичный результат — четкая температурная зависимость количества изотермически возникающего мартенсита и начальной скорости превращения — был получен на нержавеющей стали с 14,38 % Сг, 9,06 % Ni, 0,008 % С и 0,034 % N [32]. В этой работе, в противоположность результатам работы [31], было показано, что ИМП может развиваться и в отсутствие атермического мартенсита. Попытка представить данные о температурной зависимости начальной скорости превращения в координатах "логарифм скорости превращения – 1/T" не привела к получению при низких температурах линейной зависимости. В связи с этим было высказано предположение, что кинетику мартенситного превращения

Анализируя полученные ими данные, авторы работы [32] пришли к выводу, что термические флуктуации играют важнейшую роль в кинетике мартенситного превращения. Однако, по их мнению, природа этого превращения такова, что его нельзя рассматривать как обычное превращение, так как большую роль в его развитии играют и другие факторы, такие, как распределение зародышей по размерам, поля напряжений, релаксация напряжений, эффект разделения аустенита мартенситными кристаллами. По мнению авторов, общая теория МП должна включать не только основные положения теории "пути реакции" [33], но и учитывать важную роль, которую играют термические флуктуации.

Работа [34] была поставлена в связи с работами Курдюмова и Максимовой [12-14] и имела своей целью распространение теории "пути реакции" [33], разработанной первоначально для объяснения атермических черт мартенситного превращения, на ИМП. На сплаве Fe-29,5 % Ni с мартенситной точкой около -18 °C методом измерения электросопротивления было изучено ИМП в интервале температур от мартенситной точки до -196°С. Было исследовано также влияние, которое оказывает на ИМП нагрев до температуры, расположенной выше мартенситной точки, влияние предварительной пластической деформации, напряжений и мартенсита, присутствующего в образце к началу изотермической выдержки. Был сделан вывод, что ИМП происходит главным образом за счет образования новых пластин, а не за счет роста уже имеющихся, и его скорость зависит от температуры и времени изотермической выдержки, количества атермического мартенсита, возникшего к началу превращения, внутренних и внешних напряжений. По мнению авторов, образование зародышей мартенсита при ИМП происходит путем термической активации участков аустенита с очень высокими локальными напряжениями. Наряду с изотермическим, существует и атермическое превращение; зарождение мартенсита в этом случае не требует термических флуктуаций. Авторы этой работы пришли к выводу, что представления Курдюмова и Максимовой [12–14] не согласуются с основными характерными чертами мартенситной реакции, поскольку эти представления не дают объяснения атермическому превращению.

Исследование зависимости скорости превращения от положения мартенситной точки и интервала мартенситного перехода, влияния состава на кинетику ИМП в сталях с 2,2-6,5 % Мп и 0,7-0,95 % С (*T*_s в интервале от +155 до -40°С) показало [35], что существенное влияние на вид кинетических кривых оказывает положение мартенситной точки. В сталях с $T_s > 20 \,^{\circ}\text{C}$ (155 и 85°С) на температурной зависимости наблюдались две ветви начальной скорости ИМП: при понижении температуры скорость превращения возрастала, а затем уменьшалась. В стали с низкой мартенситной точкой $(T_{\rm s} = -50\,^{\circ}{\rm C})$ обнаружено лишь понижение начальной скорости превращения при снижении температуры. Такое поведение авторы работы [35] объяснили уменьшением роли термодинамического фактора при смещении интервала превращения в сторону низких температур, что может быть связано с изменением работы образования зародышей новой фазы, вызванным повышением предела текучести при изменении содержания марганца и углерода. В этой работе было также высказано предположение о возможном активизирующем действии первых малых порций мартенсита на дальнейшее развитие МП в сталях с низкой мартенситной точкой, обладающих при низких температурах высокой упругостью.

Влияние положения мартенситной точки на кинетические особенности превращения было подтверждено на сплавах Fe-Ni-Mn (22,5-23,8 % Ni, 3,1-3,4 % Mn; T_s от 0 до -80 °C) [35]. Оказалось, что во всех этих сплавах зависимость скорости ИМП от температуры имеет качественно одинаковый вид: скорость превращения при снижении температуры возрастает, достигает максимума, а затем уменьшается. Вблизи -196 °C превращение практически не развивается. Чем ниже мартенситная точка, тем меньше скорость ИМП, ниже температура максимума скорости превращения и больше время изотермического процесса. Принципиальной оказалась возможность полного переохлаждения исходной фазы.

Дилатометрические измерения и измерения термоэлектродвижущей силы, проведенные на хромистой стали, содержащей 1,43 % С и 2,55 % Сг ($T_s = 25 \,^{\circ}$ С), показали, что скорость ИМП быстро возрастает при снижении температуры ниже мартенситной точки, имеет максимум при -20°C и затем уменьшается, доходя до нуля при -150 °C [36]. После стабилизирующей обработки (нагрев до комнатной или несколько более высокой температуры после частичного МП) впервые было установлено существование "инкубационного" периода при ИМП: скорость превращения в начальные моменты выдержки была очень малой, затем быстро возрастала, достигала максимальной для данной температуры величины, оставалась некоторое время почти постоянной, а затем постепенно уменьшалась. Авторы пришли к выводу, что "зарождение кристаллов не является атермическим, но происходит благодаря термическим флуктуациям, так что следует считать, что весь мартенсит возникает изотермическим путем. Этот

вывод является общим для всех случаев мартенситных превращений, в том числе и для углеродистых сталей".

Изучение ИМП в более чистом виде, чем это делалось ранее, проведено в [37]. На железо-никель-марганцевом сплаве (23,2 % Ni, 3,62 % Mn), очень близком по составу к использованному в работе [12], методом измерения электросопротивления исследовано ИМП в интервале температур от -90 до -196°С при полном отсутствии неизотермического мартенсита. Оказалось, что в этих условиях начальная скорость превращения настолько мала, что развитие превращения удается зафиксировать только после довольно продолжительного (до 20 мин при –196 °C) "инкубационного" периода. Начавшись, превращение развивалось с нарастающей во времени скоростью (которая достигала максимального значения при образовании 1,5-2,0 % мартенсита), а затем постепенно затухало. Температурная зависимость скорости превращения имела тот же вид (кривая с максимумом), что и в предыдущих работах, выполненных на аналогичном сплаве [12, 13]. Специальными опытами авторы показали, что в том случае, когда к началу выдержки в образцах содержится хотя бы небольшое (1,5-2,0 %) количество мартенсита, ИМП начинается сразу с максимальной скоростью и в дальнейшем наблюдается лишь уменьшение скорости превращения во времени. Именно этим авторы объяснили протекание превращения с наибольшей скоростью в начальный момент изотермической выдержки в [12, 13], где к началу изотерм всегда имелось некоторое количество неизотермического мартенсита. Оценка энергии активации процесса зарождения дала величины от 13900 кал моль⁻¹ для -90°С до 6150 кал моль⁻¹ для –196 °С. Как ранее Курдюмову и Максимовой [12, 13], авторам удалось полностью переохладить аустенит до -196°С и в сплаве железоникель-марганец, и в марганцевой стали с 1,10 % С и 5,24 % Mn. В последнем случае было прослежено ИМП при -196°C, которое обладало всеми теми особенностями, что и превращение в сплаве железо-никельмарганец: очень малая начальная скорость, увеличение скорости во времени и последующее медленное затухание пропесса.

Сопоставление кинетики мартенситного превращения в двух сериях сплавов (марганцевых сталях и сплавах железо-никель-марганец) с различными мартенситными точками проведено в [35]. Целью работы являлось установление общей картины смены кинетики превращения при изменении температурного интервала превращения, с одной стороны, и состава сплавов — с другой. Показано, что при переходе к сталям и сплавам с более низкой мартенситной точкой кривые, описывающие температурную зависимость скорости ИМП, закономерно смещаются и изменяются. С понижением мартенситной точки начальная скорость превращения во всем температурном интервале уменьшается (в сплавах Fe-Ni-Mn это выражено очень резко, в марганцевых сталях — менее резко). В сплавах Fe-Ni-Mn, независимо от положения мартенситной точки, температурная зависимость скорости ИМП имеет ярко выраженный максимум, который при снижении мартенситной точки смещается в область низких температур (от +25°C в сплаве H23Г с мартенситной точкой +12°С до -115°С в сплаве H24Г3 с мартенситной точкой -55°С). В марганцевых сталях понижение температурного интервала превращения приводит к постепенному сужению восходящей ветви температурной зависимости скорости и к полному ее исчезновению при низком положении мартенситной точки ($T_{\rm s} = -50$ °C). В сплавах Fe-Ni-Mn по мере перехода к сплавам с более низкой мартенситной точкой вместе с уменьшением начальной скорости резко возрастает длительность ИМП. Поэтому его конечные эффекты являются для всех сплавов величинами одного порядка, несмотря на то, что начальные скорости превращения в этих сплавах значительно различаются.

3.2. Влияние состава

Систематическое исследование влияния содержания никеля (12,4-35 %) и углерода (0,015-0,95 %) на кинетические особенности МП и микроструктуру мартенсита проведено в [38, 39] на большой группе сплавов Fe-Ni и Fe-Ni-C с T_s в интервале от +20 до -196°C. Во всех сплавах МП интенсивно протекает уже в процессе охлаждения (со скоростью 10 К мин⁻¹) и имеет взрывной характер с очень незначительной изотермической составляющей. По мере снижения температуры превращения эффект взрыва уменьшается, что обусловлено уменьшением энергии тепловых колебаний в области температур от -150 до -196 °С. Именно в этой температурной области повышается склонность к ИМП. В связи с этим было сделано заключение о связи взрывной кинетики МП с высокими значениями предела текучести аустенита, обеспечивающими накопление и сохранение упругой энергии.

Все изученные в [38, 39] сплавы были условно разделены на три группы, каждой из которых присущи свои кинетические особенности (рис. 3). Если при непрерывном охлаждении сплавы всех трех групп ведут себя примерно одинаково, то изотермический характер превращения четко проявляется лишь в сплавах I группы с относительно высокими мартенситными точками $(T_{\rm s} > 10\,^{\circ}{\rm C})$. К началу изотермической выдержки в этих сплавах мартенсит отсутствовал, общее количество мартенсита, возникшего по изотермической кинетике, достигало 20-30 %. В сплавах II группы (T_s от -20 до -100 °C) сначала взрывообразно, по атермической кинетике, образуется 40-50 % мартенсита, а при последующей выдержке ниже мартенситной точки появляется дополнительное количество возникшего по изотермической кинетике мартенсита, причем оно тем меньше, чем ниже температура взрыва. В III группе сплавов мартенсит образуется лишь взрывообразно, скачками. Сделан вывод, что появление ИМП в изученных сплавах слабо зависит от содержания элементов и определяется лишь положением мартенситной точки. Границы между группами имеют довольно условный характер.

О зависимости типа кинетики от содержания элементов сообщается также в [40]. В этой работе исследовано МП в сталях разного состава. Для протекания МП по изотермической кинетике необходимо, чтобы температура начала МП была низкой. ИМП может подавляться при очень медленном охлаждении или при выдержке вблизи комнатной температуры.

Сплавы Fe-22,7 % Ni ($T_s = 165$ °C) и Fe-28,8 % Ni ($T_s = 13$ °C) превращаются по изотермической кинетике даже после выдержки выше мартенситной точки. При повышении температуры предварительной выдержки инкубационный период и количество изотермического



Рис. 3. Температурно-концентрационные области МП в сплавах Fe-Ni-C [39].

мартенсита уменьшаются. Выдержка при температурах, значительно превышающих мартенситную точку, полностью подавляет последующее изотермическое превращение.

Изотермическая кинетика наблюдалась и в ряде сплавов Fe-(0,35-20,8) % Mn-(0,005-1,45) % C при температурах до -180 °C [41, 42]. При понижении температуры количество мартенсита, образующегося при изотермической выдержке, возрастает, достигает максимума, а затем уменьшается до нуля. Повышение содержания углерода при постоянном содержании марганца вызывает увеличение количества изотермического мартенсита и смещение максимума изотермического превращения к более низким температурам. Аналогичная зависимость обнаружена и при повышении содержания марганца при постоянном содержании углерода.

О существенном влиянии атомов внедрения — углерода и азота — на особенности ИМП и мартенситные точки свидетельствуют результаты работы [43]. В ней показано, что при изменении суммарного содержания (C+N) от 10^{-3} до 10^{-7} % температура начала ИМП повышается, в то время как температура начала атермического МП не изменяется.

Изотермическое образование гексагональной є-фазы в марганцевых сплавах и сталях с T_s в интервале от +100 до -10 °C, в которых α -фаза после закалки не возникает, изучено в [44]. Установлено, что для протекания ИМП требуется некоторое переохлаждение ниже $T_{\rm s}$. В сплаве Г20 ИМП происходит в интервале от +40 до +70 °C. Ниже и выше этого интервала температур и с течением времени скорость превращения резко уменьшается. В стали Г25С ИМП происходит с наибольшей скоростью в интервале от −10 до −20 °C, в то время как при непрерывном охлаждении МП развивается в области температур от +30 до -70 °С. При понижении температуры скорость превращения уменьшается и при -196°С превращения не происходит. В сплавах Г20 и Г25С исходную фазу переохладить не удается, в процессе охлаждения образуется є-фаза. В стали 30Г23 ИМП происходит наиболее интенсивно в интервале от -20 до -40°C, выше и ниже этого интервала температур ИМП не происходит. Во всех исследованных сплавах после затухания превращения (и при охлаждении) остается большое количество непревратившейся исходной у-фазы. Введение углерода в сплавы Fe-Mn приводит к уменьшению интенсивности превращения.

На серии сплавов Fe-Cr-Ni показано, что изменение концентрации никеля от 3 до 10 % при постоянном содержания хрома 17–18 % резко понижает (примерно на 450 °C) температуру начала атермического превращения, в то время как температура начала ИМП меняется мало [45]. На этом основании сделано заключение, что при содержании никеля менее 7 % сначала образуется мартенсит по атермической кинетике, а в сплавах, содержащих более 7 % никеля, первым возникает изотермический мартенсит.

Зависимость характера МП от содержания элементов установлена и на серии сплавов Fe-Ni-Cr [46]. При практически постоянном суммарном содержании никеля и хрома (25-26%) кинетические особенности МП в этих сплавах зависят от соотношения содержания никеля и хрома. При понижении концентрации никеля от 30,5 до 7,6% и одновременном повышении содержания хрома от 4,8 до 17,5% наблюдается переход от атермической кинетики к изотермической. При понижении температуры до -196 °C образуется от 5 до 35 % мартенсита, при последующем повышении температуры до комнатной количество мартенсита увеличивается, что свидетельствует об изотермическом характере превращения. В рассматриваемых сплавах наиболее характерными чертами ИМП являются: инкубационный период, наличие максимума скорости превращения, значительное количество мартенсита, возникающего по изотермической кинетике, задержка превращения при резком охлаждении. Эти черты наиболее четко проявляются в сплавах Fe – 20 % Ni – 5 % Cr и Fe – 15 % Ni – 10 % Cr.

Результаты работ [35, 38-46] показывают, что путем изменения концентрации легирующих элементов можно существенным образом влиять на кинетические особенности МП, переходить от полностью атермического (взрывного) превращения к изотермическому. Объяснений концентрационной зависимости кинетики превращения не дается, за исключением работы [35], в которой сделана попытка связать возможность протекания ИМП с прочностными характеристиками сплавов (пределом упругости и прочности), влияющими на релаксационные процессы при превращении. Роль прочностных характеристик не очень ясна. Например, в [47] показано, что предел текучести в сплавах Fe- Ni, содержащих от 20 до 30 % Ni, практически не меняется. В то же время при содержании никеля менее 29 % превращение имеет изотермический характер, а при содержании более 30 % атермический.

Природа изменения кинетики МП при изменении состава сплавов требует дополнительных исследований.

3.3. Влияние внешних воздействий

Значительное место среди работ, посвященных ИМП, занимают исследования влияния на его кинетику различного рода воздействий: напряжений, пластической деформации, магнитного поля, нейтронного облучения.

3.3.1. Влияние пластической деформации и напряжений. Опыты, проведенные на марганцевых сталях, показали, что деформация на 30 % при температурах выше мартенситной точки подавляет МП при последующем охлаждении или существенно повышает устойчивость аустенита, причем этот эффект выше в безуглеродистых сплавах Fe-Ni-Mn [48]. Общее количество мартенсита, возникающего при деформации и последующем охлаждении, всегда меньше, чем в недеформированном сплаве. При отогреве деформированных и охлажденных до -196 °C образцов количество мартенсита увеличивается.

При изучении влияния предварительной деформации на 14 % (степень обжатия, при которой МП затормаживается, но еще не подавляется полностью) на кинетические особенности перехода аустенита в мартенсит в сплаве Fe-23 % Ni-3,4 % Mn обнаружено существенное уменьшение скорости ИМП (рис. 4) [48]. В деформированных образцах превращение растягивается на больший интервал времени и общее количество мартенсита может не отличаться от количества мартенсита в недеформированном материале. Энергия активации превращения в деформированном на 14 % и в недеформированном материале примерно одинакова и равна 600 кал моль⁻¹ (2,52 кДж моль⁻¹).

Более сложная зависимость кинетики MП от степени деформации установлена на никелевых и марганцевых



Рис. 4. Приведенное количество мартенсита в зависимости от времени выдержки при различных температурах для деформированного на 14 % (кривые 1-5) и недеформированного сплава Fe-23 % Ni-3,4 % Mn (кривые 6-8) [48].

сталях с мартенситными точками ниже 0°С [49]. Малые деформации (от 2-3 до 15 % в зависимости от состава стали) приводят к существенному увеличению количества мартенсита при последующем охлаждении, большие деформации — к его уменьшению. Зависимость количества мартенсита от степени деформации имеет максимум, расположенный при тем более высоких степенях деформации, чем ниже мартенситная точка стали. Значения T_s сталей с низкими мартенситными точками при увеличении степени предварительной деформации вначале несколько повышаются, а затем снижаются. В сталях с относительно высокими мартенситными точками (-15 и +70°С) значения T_s при увеличении степени предварительной деформации непрерывно снижаются, начиная с самых малых степеней деформации.

Влияние пластической деформации при температурах 20, 100 и 150 °C на особенности кинетики ИМП в нержавеющих сталях изучено в [50]. В стали Х18Н8 (18 % Сг, 8 % Ni) обнаружено активизирующее действие малых (до 10%) и тормозящее больших (14-41%) степеней деформации при 100°С на протекание МП при охлаждении и последующем нагреве. Низкотемпературный отжиг (при 100-400 °C) приводит к повышению устойчивости аустенита и уменьшению количества образующегося при последующем охлаждении мартенсита. В стали Х17Н9 с четко выраженной изотермической кинетикой МП деформация на 8 % при 100 °C активизирует превращение (увеличивается начальная скорость превращения, возрастает общий объем мартенситной фазы, расширяется температурный интервал перехода, повышается мартенситная точка). Деформация на 17 % подавляет превращение (мартенситная точка и интервал перехода смещаются в сторону низких температур). Наблюдающиеся эффекты авторы связывают с облегчением или затруднением образования зародышей мартенсита.

Очень чувствительно к деформации, осуществляемой при комнатной температуре, ИМП в сплаве Fe-22,7 % Ni-3,1 % Mn с $T_s = -10$ °C [51]. Начиная с малых степеней деформации (1,5 %), наблюдается торможение

МП при последующем охлаждении: понижается мартенситная точка, уменьшается скорость превращения, а ее максимум при повышении степени деформации смещается в сторону низких температур (например, на 30 °C при увеличении степени деформации от 9,5 до 18 %). Существенное влияние на кинетику превращения оказывает и температура деформации: чем ближе к мартенситной точке происходит деформирование, тем бо́льшие эффекты наблюдаются.

Подобное же сильное подавление МП наблюдается и при пластической деформации сплава Fe-22,4 % Ni-3,4 % Mn с $T_s = -30$ °C: деформация на 10-12 % при комнатной температуре приводит к уменьшению количества мартенсита, возникающего при последующем охлаждении до -196 °C и отогреве до комнатной температуры, от 33 до 0,1-0,2 % [52]. Такая деформация вызывает повышение твердости на 30-40 ед. H_V (по Виккерсу) и физическое уширение рентгеновской линии $\{311\}_{\gamma}$. Все остальные эффекты не отличаются от установленных в [51]. Исходная способность аустенита к превращению после деформации на 10 % восстанавливается лишь при нагреве до 1000 °C.

Аналогичное влияние на кинетику МП оказывает и фазовый наклеп, обусловленный получением определенного количества мартенсита и превращением его в аустенит при нагреве. На сплаве Н23ГЗ показано, что после прямого и обратного перехода примерно тридцати процентов аустенита последующее МП подавляется и перед началом изотермического превращения наблюдается инкубационный период, зависящий от температуры изотермической выдержки [53]. При малых и больших переохлаждениях инкубационный период достигает 10 мин или даже 40 мин при температуре -10°С или -165°С соответственно. Инкубационный период до 20 мин при температуре -196°C обнаружен при превращении в стали с 1,1 % С и 5,24 % Мп и в стали с 1,4 % С и 2,5 % Мп после выдержки при комнатной (или несколько более высокой) температуре. После образования начальных порций мартенсита процесс ИМП заметно ускоряется (проявляется автокаталитический характер МП, о чем будет сказано ниже).

На скорость превращения существенно влияет также время приближения к температуре МП: при медленном снижении температуры скорость превращения возрастает [53].

Напряжения, возникающие при охлаждении, существенно влияют на протекание МП [54]. В сплаве H23Г4 ($T_{\rm s} = -30\,^{\circ}{\rm C}$) при увеличении скорости охлаждения до $-196\,^{\circ}{\rm C}$ количество мартенсита, образующегося при последующем отогреве со скоростью $10\,^{\circ}{\rm C}$ мин⁻¹, меняется от 9 % при охлаждении со скоростью $2,5\,^{\circ}{\rm C}$ мин⁻¹ до 35 % при скорости охлаждения $200\,^{\circ}{\rm C}$ мин⁻¹. Интенсивность превращения при всех температурах выше в случае большей скорости охлаждения. На основании полученных результатов сделан вывод, что напряжения первого рода (макронапряжения) не влияют на скорость ИМП, роль же касательных напряжений (напряжений второго рода), возникающих вблизи образовавшихся при низких температурах кристаллов мартенсита, весьма существенна.

В ряде работ [37, 55-62] рассмотрено влияние структурных несовершенств и предварительно накопленного мартенсита на кинетические особенности ИМП. Эти результаты рассмотрены в разделе 3.4. 3.3.2. Влияние магнитного поля на изотермическое мартенситное превращение. В сталях и сплавах с парамагнитным аустенитом и ферромагнитным мартенситом магнитное поле приводит к увеличению разности энергий Гиббса между мартенситом и аустенитом и повышению температуры равновесия фаз T_0 . Мартенситное превращение в таких материалах может протекать под влиянием магнитного поля. Так, показано, что под влиянием импульсных магнитных полей напряженностью в сотни килоэрстед существенно (на несколько десятков градусов) повышается температура начала атермического МП; возникший под действием поля мартенсит сохраняется после снятия магнитного поля [65]. Влияние постоянного магнитного поля на изотермическое МП впервые установлено в [66]. В этой работе показано, что в сплаве Н23Г3 с изотермической кинетикой превращения $(T_{\rm s} = -10\,^{\circ}{\rm C})$ под влиянием поля напряженностью 18,6 кЭ происходит повышение температуры начала превращения и увеличение его скорости.

На сплаве Fe – 26 мас. % Ni – 2 мас. % Mn с изотермической кинетикой MП установлено повышение скорости превращения в три раза при наложении постоянного магнитного поля напряженностью 20 кЭ при температуре –60 °C [67]. Проведенные в этой работе оценки показали, что в постоянном магнитном поле происходит изменение энергии активации MП.

Количество возникающего под влиянием постоянного магнитного поля мартенсита и скорость его образования зависят от температуры наложения поля. В сплаве Fe-24,9 мас.% Ni-3,9 мас.% Мп в импульсном поле ИМП наиболее быстро протекает при температуре 153 К, при более высоких и низких температурах скорость превращения существенно уменьшается [68]. При температуре 4,2 К ИМП не развивается, но при наложении импульсного магнитного поля происходит атермическое МП.

Детальные исследования влияния постоянного магнитного поля напряженностью до 4,0 MA м⁻¹ (50 кЭ) на кинетику МП и микроструктурные особенности изотермического мартенсита при температурах до 4 К проведены на сплаве H24Г4 (Fe – 23,6 мас. % Ni – 3,6 мас. % Mn) с изотермической кинетикой превращения [69]. Мартенсит начинает появляться уже в поле напряженностью 0,4 MA м⁻¹ (5 кЭ). Под влиянием поля происходит длительное образование мартенсита при постоянной температуре: в поле напряженностью 50 кЭ превращение длится 120 мин. Температуры начала и конца МП, T_s и T_f , как и количество образующегося мартенсита, зависят от величины магнитного поля и повышаются при увеличении напряженности. Ширина же интервала превращения при этом практически не изменяется.

3.4. Автокаталитический эффект при мартенситном превращении

В отличие от так называемых "нормальных" фазовых превращений, при которых в связи с высокой скоростью релаксационных процессов фактором воздействия вновь возникающей фазы на развитие превращения в той или иной мере можно пренебречь, при МП этот фактор должен играть весьма важную роль, и можно полагать, что именно он в большой мере обусловливает многие особенности МП. Об автокаталитическом эффекте влиянии небольших начальных порций мартенсита на скорость последующего превращения — сообщали еще в [37]. При полном отсутствии мартенсита ИМП протекало с инкубационным периодом 1 мин при -120°С и 2 мин при -100°C, при наличии же даже небольшого количества мартенсита инкубационный период отсутствовал и изотермическое превращение начиналось с конечной скоростью. В [56, 57] обнаружена четкая закономерная связь между количеством мартенсита, возникающего при охлаждении до -196°C (M_c) и при последующем отогреве до комнатной температуры $(M_{\rm h})$. Во всех случаях $M_{\rm h}/M_{\rm c} > 1$, т.е. превращение имеет четко выраженный автокаталитический характер. При увеличении количества мартенсита, образовавшегося при охлаждении, отношение $M_{\rm h}/M_{\rm c}$ быстро увеличивается, достигает максимума при $M_c = 0.8 - 1$ %, а при бо́льших количествах M_c быстро (гиперболически) уменьшается. Такой эффект наблюдается после всех обработок после пластической деформации, фазового наклепа, последующего отжига. Аналогичные результаты получены для сплавов Fe-23,7 % Ni-2,8 % Мп и Fe-22,9 % Ni-3,1 % Mn.

На серии сплавов Fe-Ni-Mn с различным содержанием никеля и марганца изучено влияние малых порций мартенсита, возникших при резком охлаждении до температуры -196 °C и выдержке при этой температуре, на дальнейшее ИМП [58-62]. Автокаталитический эффект проявляется уже в самом ходе ИМП при температуре -196 °C: превращение начинается с очень малой скоростью, которая постепенно увеличивается и далее превращение происходит с медленно уменьшающейся во времени скоростью в течение сотен и тысяч часов. В результате, несмотря на очень малую начальную скорость превращения, за 6000 ч при -196 °C возникает значительное (16-18 %) количество мартенсита.

Накопленный при -196 °С мартенсит приводит к изменению кинетики последующего превращения при более высоких температурах: резко (на несколько порядков) возрастает начальная скорость превращения, максимум скорости ИМП смещается (на 30-50 °C) в сторону высоких температур, температурный интервал превращения существенно расширяется [59]. Накопление 1 % мартенсита при температуре -196 °С приводит к повышению мартенситной точки на 100 °С. Наибольший эффект активизации наблюдается на начальных стадиях превращения [56, 58].

Наиболее значительное влияние на кинетику ИМП оказывают первые порции мартенсита. При увеличении количества предварительно накопленного при низкой температуре мартенсита активизация перестает увеличиваться, наступает насыщение, и влияние дальнейших порций оказывается более слабым.

Изучение влияния температуры предварительного превращения на величину эффекта активизации показало [60], что частичное превращение при –130 °С и –160 °С так же, как и превращение при –196 °С, приводит к активизации последующего превращения, однако по мере повышения температуры предварительного превращения эффект активизации постепенно уменьшается (рис. 5).

В описанных экспериментах изучено влияние предварительного превращения при низкой температуре на последующее развитие превращения при более высокой температуре. При изучении влияния предварительного превращения на последующий ход процесса при более низкой температуре оказалось, что накопление мартенсита при наиболее высокой температуре мартенситного



Рис. 5. Температурная зависимость начальной скорости (а) и эффектов ИМП за 10 мин (б) после накопления 3,5 % мартенсита при указанных на кривых значениях температур. Пунктиром показана температурная зависимость скорости и эффектов превращения в отожженном сплаве. Сплав Fe – 22,8 % Ni – 4,0 % Mn – 0,02 % C [62].

перехода (при -78 °C) не только не приводит к активизации последующего превращения при более низкой температуре (-110 °C, -155 °C), но даже затормаживает процесс: по мере увеличения количества предварительно накопленного при -78 °C мартенсита начальная скорость и эффект изотермического превращения за 30 мин при -110 °C и -155 °C быстро уменьшаются. Таким образом, получены данные, свидетельствующие о том, что, помимо активизации, присутствие мартенсита (даже в самых малых количествах) может приводить и к торможению дальнейшего развития ИМП.

Для выяснения вопроса, определяется ли то или иное (активизирующее или тормозящее) влияние предварительно накопленного мартенсита на дальнейшее развитие превращения абсолютным уровнем температуры, при которой он образовался, или относительным положением температур предварительного и последующего превращений, проведено изучение ИМП при ряде температур (-78°С, -100°С, -130°С и -160°С) после накопления одного и того же количества мартенсита при соответственно более высоких и более низких температурах. Оказалось, что проявление того или иного (активизирующего или тормозящего) влияния предварительно накопленного мартенсита на последующий ход процесса определяется не абсолютным уровнем температуры предварительного превращения, а относительным положением температур предварительного и последующего превращений [60]. Независимо от абсолютного уровня температуры предварительного накапливания мартенсита, его присутствие приводит к активизации последующего превращения при более высокой температуре и к торможению превращения при более низкой температуре. Эффект активизации или торможения проявляется тем сильнее, чем значительнее разница температур предварительного и последующего превращений, причем эффект активизации обычно выражен значительно более сильно, чем эффект торможения.

В том случае, когда предварительное превращение проводится не при одной, а последовательно при нескольких температурах, результирующий эффект (активизация или торможение последующего превращения) определяется в основном превращением, протекавшим при последней температуре.

Проведение длительных выдержек при ряде температур до и после активизации показало, что, несмотря на очень резкое (во много десятков раз) увеличение начальной скорости ИМП, вызванное активизацией, конечные эффекты ИМП в активизированных и неактивизированных образцах практически не отличаются [60].

Так как для мартенситных превращений характерно наличие большого (в сплавах на основе железа — свыше 200 °C) гистерезиса между температурой термодинамического равновесия фаз T_0 и температурой начала превращения (как прямого — при охлаждении, так и обратного — при нагреве) [1], то в связи с обнаружением значительного повышения мартенситной точки после частичного низкотемпературного превращения представляло интерес оценить положение температуры T_0 для исследованных сплавов и решить вопрос о том, в какой мере активизация уменьшает гистерезис при МП. Ввиду того, что прямых экспериментальных методов определения T_0 не существует, эта температура была оценена как середина температурного интервала между началом $\gamma \rightarrow \alpha$ и $\alpha \rightarrow \gamma$ превращений [63].

Значения температур начала $\gamma \to \alpha$ ($T_{\rm M}$) и $\alpha \to \gamma$ ($T_{\rm A}$) превращений, а также вычисленные на основании этих данных значения T_0 для группы сплавов Fe-Ni-Mn приведены в таблице [62]. Сопоставление значений T_0 и $T'_{\rm M}$ (мартенситной точки после активизации) показало, что активизация приводит к значительному (примерно от 280 до 140 °C) уменьшению гистерезиса, но полностью его не устраняет. Мартенситная точка после активизации ($T'_{\rm M}$) близка к верхней границе превращения, происходящего под воздействием деформации (к точке $T_{\rm D}$). Следует отметить, что для изученных сплавов

N⁰	Ni, %	Mn, %	$T_{\mathrm{M}}, ^{\circ}\mathrm{C}$	$T'_{\mathrm{M}}, {}^{\circ}\mathrm{C}$	$T_{\rm A}, ^{\circ}{ m C}$	$T_0 = \frac{T_{\rm M} + T_{\rm A}}{^{\circ}{\rm C}^2},$	T _D , °C	$T_0 - T_M,$ °C	$T_0 - T'_{\mathrm{M}},$ °C	$T_0 - T_D,$ °C
1	23,6	3,6	-80	55	470	195	35	275	140	160
2	23,6	3,5	-80	60	475	195	35	275	135	160
3	22,8	4,0	-90	50	490	200	25	290	150	175
4	22,7	4,3	-70	15	470	200	15	270	185	185

Таблица. Сопоставление точек $T_{\rm M},\,T_{\rm M}',\,T_0$ и $T_{\rm D}\,(^\circ{\rm C})$ для сплавов Fe-Ni-Mn

Fe-Ni-Mn так же, как и для двойных сплавов системы Fe-Ni [63], точка $T_{\rm D}$ не совпадает с температурой T_0 , а расположена значительно ниже нее (в системе Co-Ni $T_{\rm D}$ практически совпадает с T_0 [64]). Более того, для сплавов Fe-Ni-Mn величина температурного интервала между T_0 и $T_{\rm D}$ (около 170 °C) существенно превышает соответствующую величину (около 50 °C), установленную для сплавов Fe-Ni [50].

Приведенные выше результаты получены на сплавах Fe-Ni-Mn. Исследование сплавов Fe-Ni-Cr (H23X4) показало (рис. 6), что в этих сплавах также наблюдается эффект активизации изотермического МП после частичного превращения при более низкой температуре. Закономерности активизации оказались совершенно аналогичными тем, которые присущи сплавам Fe-Ni-Mn. Повышение мартенситной точки (более чем на 50 °C) после резкого охлаждения до -196 °C установлено также в марганцевой стали 50Г10. Эти результаты дают основание утверждать, что обнаруженные на сплавах Fe-Ni-Mn эффекты не являются специфическими для этих сплавов, но имеют общий характер.

Эффект активизации превращения связан с влиянием напряжений, возникающих вблизи кристаллов мартенсита, на последующее зарождение новых кристаллов [61, 62]. Влияние температуры предварительного превращения связано с уровнем накапливаемых при превращении упругих деформаций, величина которых зависит от предела прочности и предела текучести материала. Сильная температурная зависимость этих величин при



Рис. 6. Изменение начальной скорости (v) и эффекта ИМП при -78 °C за 30 мин в сплаве Fe-22,8 % Ni-4,4 % Сг в зависимости от количества мартенсита (M), накопленного предварительно при -196 °C [62].

низких температурах в сплавах X19H9 и H36Г6 установлена специально проведенными опытами [62]. По этой же причине предварительная низкотемпературная деформация, в отличие от высокотемпературной, интенсифицирует ИМП.

4. Изотермическое мартенситное превращение в сплавах на основе меди и в других материалах

Основные закономерности ИМП, влияние различных параметров (таких, как концентрация элементов, размер зерна, скорость охлаждения, возникшего ранее мартенсита, фазового наклепа, предварительной деформации, отжига) были изучены на сплавах на основе железа. До 80-х годов XX столетия сведения об ИМП в других сплавах (не на основе железа) отсутствовали. Лишь в одной работе сообщалось о возможности изотермического развития МП в сплавах U-(1-3) ат. % Cr [70]: при выдержке при комнатной температуре наблюдался медленный (со скоростью 0,5 мм ч⁻¹) рост кристаллов мартенсита.

Вопрос о том, связано ли ИМП с какими-то особыми свойствами сплавов на основе железа и возможно ли ИМП и в других материалах, оставался открытым.

В 80-х годах был предпринят поиск сплавов не на основе железа, в которых наблюдается ИМП. Работа [71] является первой, в которой надежно установлено протекание изотермического МП в сплаве Cu–Sn, легированном галлием. В последующих работах [72–74] изучены основные закономерности ИМП в этих сплавах, влияние состава сплава и различных воздействий (старения, деформации), кристаллическая структура исходной и мартенситной фазы, образующейся атермически и изотермически.

Исследования проведены на сплавах Cu-Sn-Ga с содержанием 23,5-24,0 мас.% Sn и 1,5-2,0 мас.% Ga [71]. Эти сплавы характеризуются некоторыми особенностями, обусловленными ограниченной растворимостью галлия в меди и олове. Как показали электронно-микроскопические исследования, уже в процессе закалки происходит распад высокотемпературной объемноцентрированной кубической (ОЦК) β-фазы. Кинетика МП изучалась методами измерения электросопротивления, деформации, обусловленной МП, и интенсивности дифракционных отражений мартенситной фазы. Установлено, что при температуре -196°C, расположенной ниже мартенситной точки M_s (T_s), после частичного МП по атермической кинетике в течение 20-60 мин происходит медленное изотермическое превращение. Скорость этого превращения уменьшается со временем. На рисунке 7 приведены температурные зависимости величины накапливаемой при превращении обратимой деформации для сплавов Cu-Sn и Cu-Sn-Ga с при-



Рис. 7. Температурная зависимость накапливаемой при МП обратимой деформации для сплавов Cu-Sn (a) и Cu-Sn-Ga (6) [71].

мерно одинаковыми мартенситными точками. В первом сплаве МП оканчивается при -196 °C и при выдержке при этой температуре количество мартенсита не увеличивается. В легированном галлием сплаве МП начинается при -170 °C, при охлаждении до -196 °C образуется до 50 % мартенсита и при последующей выдержке МП продолжается еще в течение 20-30 мин (вертикальный участок на рис. 76).

Зависимость величины накапливаемой обратимой деформации δ и электросопротивления R от времени t приведены на рис. 8. Основные изменения указанных величин происходят в течение первых 4–8 мин, а затем скорость превращения существенно уменьшается. Следует отметить, что ИМП происходит скачками: за доли секунды образуется определенная порция мартенситной фазы, в течение 5–10 с превращение не происходит, затем возникает новая порция мартенсита.

Изотермический характер МП в сплавах Cu-Sn-Ga подтверждается и результатами нейтронографических исследований изменения интенсивности линии (002) мартенситной фазы [74]. Как показывают эти измерения, увеличение количества мартенсита при постоянной температуре продолжается в течение 60 мин, хотя бо́льшая часть мартенсита образуется в течение первых 15-20 мин. При нагреве выше A_f — температуры окончания обратного превращения при нагреве — происходит обратное МП и исходная фаза полностью восстанавливается.

В указанных сплавах переохладить исходную фазу не удается: в сплавах с $T_{\rm s} = -70$ °C и -170 °C при резком охлаждении до -196 °C частично происходит МП по атермической кинетике, а затем при выдержке превращение продолжается по изотермической кинетике. Количество атермического мартенсита тем больше, чем выше мартенситная точка; соответственно уменьшается доля изотермического мартенсита.

Сплавы Cu-Sn-Ga являются распадающимися, и выдержкой при определенной температуре (100– 200 °C), при которой выделяются обогащенные оловом частицы δ -фазы (с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой), можно существенно изменить состояние исходной фазы, характеристические температуры превращения и величину гистерезиса [72]. Как показали результаты исследований, выполненных в [71–74], ИМП в указанных сплавах происходит в том случае, если при выдержке под закалку процессы гомогенизации не завершены, а также в предварительно состаренных образцах. В связи с этим было высказано предположение, что ИМП возможно лишь при определенном уровне прочности. Сопоставление величины микротвердости и кинетики



Рис. 8. Зависимости величины накапливаемой при МП в сплаве Cu–Sn–Ga обратимой деформации δ (a) и электросопротивления R (б) от времени выдержки при температуре –196 °C [71].

превращения показало, что ИМП наблюдается в тех случаях, когда микротвердость находится в пределах 3-4 ГПа [72]. Такую величину микротвердости можно получить при старении при температуре 100-200 °C в течение определенного времени или деформацией (например, прокаткой) на 5-10 %. Электронно-микроскопическое исследование [72] показало, что уже в процессе закалки исходная β -фаза частично распадается с образованием ГЦК-фазы, аналогичной δ -фазе, возникающей в близких по составу сплавах Cu–Sn [75]. Старение при 100 °C в течение 5 мин или при 150 °C в течение 1–2 мин не приводит к существенным микроструктурным изменениям по сравнению с закаленным состоянием, но приводит к повышению микротвердости.

Как было сказано выше, в работах [71, 72, 74] установлено, что ИМП в сплавах Cu-Sn-Ga происходит после частичного образования атермического мартенсита. Однако оказалось, что при определенных состояниях исходной фазы атермическую кинетику в указанных сплавах можно полностью подавить и МП происходит только по изотермической кинетике [73]. Такое состояние может быть достигнуто путем следующих обработок, изменяющих структурное состояние исходной фазы: закалки от 680 °С и деформации прокаткой на 5-10 % или старения при 200 °C в течение 1-5 мин. После термообработки ИМП наблюдается в широком температурном интервале от +20 до -196 °C. На рисунке 9 приведена температурная зависимость обратимой деформации, накапливаемой в два этапа: на участке аб при температуре +23 °C в течение 20-25 мин и на участке гд при температуре -196°С в течение примерно 15 мин. На участке вг протекает атермическое МП. Обратное превращение при нагреве также протекает в два этапа: при температурах от -150 до 0° С и от 55 до 200° С.

ИМП при различных температурах можно наблюдать на одном и том же образце (рис. 10). После каждой изотермической выдержки образец нагревается выше 100 °С и затем охлаждается до соответствующей температуры. ИМП длится 10–15 мин и всегда происходит скачками, при которых возникает определенная



Рис. 9. Зависимость величины накапливаемой при МП в сплаве Cu-Sn-Ga обратимой деформации от температуры при превращении по изотермической (*aб* и *гд*) и атермической (*вг*) кинетике [73].



Рис. 10. Изотермическое накопление мартенсита (вертикальные участки) в сплаве Cu - Sn - Ga при температурах $-196 \degree C$ (a), $0 \degree C$ (б) и $+23 \degree C$ (в) [73].

порция мартенситной фазы. Таким образом, в сплавах Cu - Sn - Ga путем термообработки, приводящей к изменению исходного состояния, можно полностью подавить атермическую составляющую МП и наблюдать переход в мартенсит только по изотермической кинетике. Обратное изотермическое превращение зафиксировать не удается. Скорость ИМП в сплавах Cu - Sn - Ga зависит от температуры, существенно уменьшаясь с ее понижением. Однако и при -196 °C она, в отличие от сплавов железа, остается достаточно высокой (рис. 11). В этих сплавах можно получать различное сочетание атермического и изотермического МП. В закаленных сплавах при охлаждении до -196 °C превращение происходит либо по атермической и изотермической



Рис. 11. Зависимость величины обратимой деформации от времени выдержки в сплаве Cu–Sn–Ga при температурах -196 °C (1), 0 °C (2) и +23 °C (3) [73].

В.А. ЛОБОДЮК, Э.И. ЭСТРИН

кинетике [71, 72]. После старения последовательность кинетик может быть одной из следующих: атермическая + изотермическая (при низких температурах), изотермическая + атермическая (при температурах в интервале от -196 до 0°С) или только изотермическая (при быстром охлаждении до температуры ниже T_s). Реализация той или иной кинетики или их последовательности зависит от состояния исходной фазы, обусловленного ее старением и выделением частиц б-фазы. Вблизи этих частиц образуются обогащенные и обедненные оловом участки исходной фазы с различной температурой начала МП. При определенной температуре в некоторой области вблизи частиц δ -фазы начинается МП. Затем за счет возникающих при превращении напряжений МП происходит в соседних участках. Этот процесс протекает во времени и постепенно затухает.

Кристаллическая структура исходной и мартенситной фаз в сплавах Cu-Sn-Ga определена нейтронографическим методом в [74]. Исходная фаза во всех сплавах имеет неупорядоченную ОЦК структуру с параметром решетки a = 0,297 нм, мартенситная фаза — орторомбическую решетку, тип упаковки которой зависит от содержания в сплаве галлия. В сплаве Cu-23,5 мас.% Sn-0,5 мас. % Ga образуется мартенсит с упаковкой 3*R*. При увеличении концентрации галлия возникает мартенсит с упаковкой 2*H*. В состаренном при температуре 150–200 °C сплаве Cu-23,8 мас.% Sn – 2,0 мас.% Ga образуется мартенсит с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структурой.

ИМП обнаружено также в сплавах Cu-Zn-Al [76– 78], Cu-Ge [79], Mn-Cu [80], в чистом металле Co [81, 82], в соединениях CsCl [83] и β-PbO₂ [84].

Исследования, проведенные на сплавах Cu-Zn-Al [76, 77], показали, что ИМП в этих сплавах связано с процессами отжига при комнатной температуре и зависит от условий закалки. В процессе выдержки (до 60 мин) T_s существенно повышается и наблюдающийся изотермический процесс по своей природе является атермическим. Такой переход был назван псевдоизотермическим. Изотермическое накопление мартенсита при 284-290 К происходит наиболее быстро в течение первых 10-12 мин, затем замедляется, но может продолжаться до 60-70 мин. Конечным продуктом изотермического перехода в этих сплавах являются две равновесные фазы: α и β. Превращение полностью обратимо: при нагреве восстанавливается исходная фаза. С-образная зависимость скорости превращения от температуры для перехода пересыщенной α-фазы в z-фазу после отжига при высоких температурах установлена в сплавах Си – (11,8–12,2) мас.% Ge [79]. При фиксированной температуре отжига скорость образования z-фазы уменьшается с повышением температуры изотермической выдержки. Авторы пришли к выводу, что образование *z*-фазы контролируется процессами зарождения.

ИМП наблюдается и при антиферромагнитном упорядочении в сплавах $Mn-(9 \ u \ 13,5)$ мас.% Сu и Mn-10 мас.% Ge, в которых при превращении образуется фаза с гранецентрированной тетрагональной решеткой и отношением параметров c/a < 1 [80]. При 300 К все сплавы имеют степень магнитного порядка, равную 0,8–0,9, и находятся в мартенситном состоянии. Изотермическое накопление обратимой деформации или изменение электросопротивления происходит в течение 20–40 с. ИМП в этих сплавах авторы [80] связывают с процессами релаксации напряжений, возникающих при образовании первых кристаллов мартенсита.

Сведения о возможности ИМП в чистом металле Со приводятся в [81, 82]. В [81] сообщается, что изотермическое превращение происходит вблизи температуры начала ГЦК — ГПУ перехода, в интервале 417–340 °С. Ниже 340 °С ИМП не наблюдается. Для развития МП по изотермической кинетике необходимо, чтобы скорость охлаждения не превышала 5×10^3 К с⁻¹ [82]. При более высокой скорости охлаждения МП развивается атермически.

Кратко резюмируем основные экспериментально установленные закономерности ИМП.

1. ИМП наблюдается во многих сплавах на основе железа и других металлов при низких (вблизи комнатной и ниже) температурах.

2. ИМП может наблюдаться как в сочетании с атермическим МП, так и без него.

3. Скорость роста кристаллов при ИМП, как и при атермическом МП, близка к скорости звука. Это означает, что термически активируемым этапом ИМП, определяющим его кинетику, является термически активируемое зарождение кристаллов изотермического мартенсита.

4. Температурная зависимость скорости ИМП, как и других фазовых превращений, описывается кривой с максимумом (при снижении температуры скорость превращения увеличивается, проходит через максимум, а затем уменьшается). Наиболее низкой температурой, при которой еще фиксируется ИМП в сплавах на основе железа, является температура около 77 К. При этой температуре ИМП развивается медленно в течение тысяч часов.

5. Максимальное значение скорости ИМП тем выше, чем выше температурный интервал превращения (чем выше мартенситная точка). В сплавах с высокой мартенситной точкой максимальная скорость превращения может оказаться настолько большой, что ее трудно зафиксировать экспериментально, и превращение выглядит как атермическое.

6. При фиксированной температуре увеличение термодинамической движущей силы превращения за счет внешнего магнитного поля приводит к увеличению скорости ИМП, вплоть до его перехода в атермическое МП.

7. Скорость ИМП в существенной мере зависит от присутствия ранее возникшего (атермического или изотермического) мартенсита: небольшое количество (до 2 %) мартенсита, полученного при низкой температуре, приводит к увеличению (в сотни раз) скорости последующего ИМП и значительному расширению его температурного интервала (автокаталитический эффект). При этом конечное количество изотермического мартенсита практически не меняется.

8. Скорость ИМП зависит от предварительной пластической деформации, облучения нейтронами, фазового наклепа, т.е. от дефектной структуры исходной фазы.

5. Морфологические особенности и микроструктура изотермического мартенсита

Изучение морфологических и микроструктурных особенностей изотермического мартенсита началось практически одновременно с обнаружением ИМП. Эти исследования дают возможность ответить на вопрос, каким образом происходит увеличение количества изотермического мартенсита — в результате подрастания уже образовавшихся кристаллов или возникновения новых; обнаружить взаимодействие кристаллов между собой и с дефектами исходной фазы (дислокациями и их скоплениями, дефектами упаковки, двойниками); изучить структуру и состояние межфазных границ, субструктуру кристаллов мартенсита и стадию роста кристалла, на которой эта субструктура возникает.

В первых работах, проведенных на ряде сплавов на основе железа (Fe-Ni, Fe-Mn-C, Fe-Ni-Mn), установлено, что увеличение количества мартенсита происходит в основном за счет появления новых кристаллов мартенсита, хотя наблюдалось и некоторое подрастание ранее возникших кристаллов [85, 86]. В сплаве H23Г3 при выдержке при температуре -23 °C образуется мартенсит в виде тонких длинных кристаллов, часто параллельных друг другу [86]. Кристаллы имеют небольшие размеры, не очень четкий рельеф на поверхности и при изотермической выдержке немного увеличиваются в размере.

Детальные исследования морфологии и тонкой структуры кристаллов мартенсита, образующихся по атермической и изотермической кинетике, проведены в [87]. Тридцать пять изученных сплавов на основе Fe, содержащих 12,4-35,6 мас.% Ni и 0,015-0,95 мас.% C, по кинетическим особенностям превращения можно разбить на три группы: с изотермической кинетикой (T_s выше -10 °C), атермической (T_s ниже -100 °C) и смешанной ($T_{\rm s}$ в пределах от -10 до $-100\,^{\circ}{\rm C}$). В сплавах с изотермической кинетикой характерны нерегулярные, изрезанные межфазные границы кристаллов мартенсита. Кристаллы имеют очень разнообразную форму, различаются по размерам, образуют одинаково направленные группы или тупоугольные пары. Мелкие пластины имеют высокую плотность дислокаций. Иногда внутри пластин наблюдаются нерегулярно расположенные двойники неправильной формы по системе $\{112\}\langle 111 \rangle_{\alpha}.$

Атермический мартенсит образуется в виде правильных пластин с прямыми четкими границами, их размер ограничен величиной зерна. Внутри кристаллов наблюдается высокая плотность двойников превращения по системе $\{112\}\langle 111\rangle_{\alpha}$. Дислокации в пластинах отсутствуют.

В промежуточной группе по взрывообразной кинетике образуется 40–50 % мартенсита, при выдержке в интервале превращения возможно некоторое подрастание кристаллов мартенсита; оно тем меньше, чем ниже температура. В средней части кристаллов присутствуют тонкие параллельные двойники превращения по системе $\{112\}\langle111\rangle_{\alpha}$. Наибольшая плотность двойников наблюдается в средней части кристаллов. На периферии кристаллов, где высока плотность дислокаций, плотность двойников уменьшается.

Установлено также различие в рельефе, возникающем на поверхности образца при превращении. В сплавах с изотермической кинетикой рельеф нечеткий, плавно исчезающий при переходе к аустениту, что может быть обусловлено протеканием пластической деформации в исходной фазе. Мартенсит, образовавшийся по атермической кинетике, создает четкий рельеф, видимые признаки пластической деформации в аустените отсутствуют. Во второй группе сплавов (со смешанной кинетикой) рельеф имеет промежуточный характер. Отмечается, что мартенсит, возникший по двум кинетическим механизмам в одном и том же сплаве (например, Fe-29 мас.% Ni), имеет различную морфологию и субструктуру.

По изотермической кинетике при комнатной температуре в сплаве Fe-28,8 мас.% Ni может возникать до 60 % мартенсита [88]. Мартенситные пластины начинают расти от границ зерен или двойников отжига, рост происходит как вдоль пластины мартенсита, так и в поперечном направлении (обычно с одной стороны); одновременно растет много пластин.

В исследованиях, проведенных на других сплавах на основе железа (например, Fe-24,3 мас.% Ni-5 мас.% Мо), установлены те же морфологические особенности изотермического мартенсита: рельеф на поверхности практически не возникает, межфазные границы имеют нечеткие очертания [89]. Кристаллы образуют ряды, разделенные на начальных стадиях прослойками исходной фазы. При последующей выдержке происходит превращение прослоек и возникает крупное образование, состоящее как бы из фрагментов. Все кристаллы имеют одинаковую ориентировку с тонкими двойниками различной толщины по системе {112}(111)_«. Легирование сплавов Fe-(25-26) мас.% Ni хромом, марганцем или молибденом существенно не изменяет морфологические особенности и субструктуру изотермического мартенсита. При электронно-микроскопических исследованиях особенностей ИМП в этих сплавах установлено, что в интервале температур от +20 до −100 °C образуется изотермический мартенсит в виде реек с клубками дислокаций внутри кристаллов [90]. Отдельные участки кристаллов разориентированы, а в соседних с мартенситом аустенитных областях отмечается повышенная плотность дислокаций. Между изотермическим мартенситом и исходной фазой наблюдается ориентационная взаимосвязь Курдюмова-Закса.

Проведенные методами световой и электронной микроскопии исследования морфологии, субструктуры и кристаллографических характеристик изотермического мартенсита, возникающего в сплавах Fe-23 мас.% Ni-3,8 мас.% Mn [91, 92] показали, что температура (77 и 143 К) не влияет на морфологические особенности и кристаллографию изотермического МП. Внутри мартенситных кристаллов обнаружены линии, которые переходят через межфазную границу в аустенит. Сам кристалл состоит из отдельных пластинок с одинаковой ориентировкой, однако габитус этих пластинок отличается от макроскопического габитуса всего кристалла. Кристалл мартенсита, образовавшегося по атермической кинетике, состоит из нескольких состыкованных мартенситных пластин, принадлежащих различным ориентационным вариантам. Такое образование позволяет существенно уменьшить деформацию формы претерпевшей превращение области.

При анализе кристаллографических характеристик сплавов Fe-Ni-Mn установлено, что макроскопическая габитусная плоскость имеет ориентировку, близкую к $\{225\}_{\gamma}$, а пластинки внутри кристалла расположены вдоль направления $\langle 110 \rangle_{\gamma}$ и имеют габитус $\{112\}_{\gamma}$ [91]. В каждой мартенситной пластине (их толщина составляет 90-550 нм) наблюдается высокая плотность двойников превращения, возникших на ранних стадиях превращения, а в области перед пластинами обнаруживается высокая плотность дислокаций. Ориентировка габитуса не изменяется в процессе роста кристалла. Как и в [90], между изотермическим мартенситом и исходной фазой установлена ориентационная взаимосвязь Курдюмова – Закса.

Вопрос об аккомодации деформации формы при образовании и росте мартенситного кристалла рассмотрен в [92]. Предполагается, что аккомодация (релаксация возникающих при превращении напряжений, обусловленных самим механизмом превращения) происходит за счет возникающих вблизи межфазных границ дислокационных скоплений (что подтверждается экспериментальными наблюдениями) и поэтому нет необходимости в одновременном образовании нескольких вариантов мартенсита (возникновении самоаккомодационных групп мартенситных кристаллов или кристалла, состоящего из двух вариантов). В случае ИМП аккомодация может происходить (и происходит) в результате образования нескольких пластин одной ориентировки. Проведенные исследования процессов роста кристаллов изотермического мартенсита [92] показали, что от каждой мартенситной пластины отходит пакет линий скольжения, образующий с ней V-образный клин. Каждая пластина возникает с очень высокой скоростью, через некоторое время вблизи нее появляется новая с таким же габитусом. В результате отдельные пластинки образуют большой макрокристалл (рис. 12).

Образование изотермического мартенсита в виде планок является, по-видимому, общей характерной их особенностью. Об этом свидетельствуют и результаты исследования морфологии мартенсита, образовавшегося в сплаве Fe – 15 мас.% Ni [93]. В этом сплаве в процессе выдержки ниже T_s (670 K) сначала возникают отдельные пластинки, а затем они объединяются в пакеты и блоки.

В сплавах с двойной кинетикой превращения (например, в сплаве 50H24Г1) обнаружен несколько иной процесс образования изотермического мартенсита: крупные линзовидные кристаллы атермического мартенсита обрастают тупоугольными фермами образовавшихся изотермически мартенситных пластин [94].

Импульсное магнитное поле (напряженностью до 400 кЭ) в сплавах со смешанной кинетикой превращения (60H21) способствует возникновению кристаллов со средней линией (мидрибом), как в атермически образо-



Рис. 12. Последовательные стадии образования мартенситной макропластины: (a) t_1 ; (b) t_2 ; (b) t_3 ; $t_1 < t_2 < t_3$ [91].

вавшихся кристаллах, и уменьшению несдвойникованных областей [95].

В небольших постоянных магнитных полях (5-16 кЭ) мартенсит в сплаве Н24Г4 с изотермической кинетикой превращения образуется в виде тонких пластин (0,4-0,7 мкм) с четкими прямыми границами, в то время как при превращении без поля часто образуются линзовидные ансамбли и кристаллы мартенсита имеют сложное строение с нерегулярными границами [69]. При повышении напряженности магнитного поля до 35-50 кЭ кроме тонких пластин возникают цепочки тонких линз с одним направлением мидриба. При выдержке при 140 К в постоянном магнитном поле микроструктура мартенсита становится неоднородной и усложняется: образуются кристаллы разной формы, размеров и ориентировки, отсутствует преимущественное направление кристаллов. Выдержка в течение 30 мин при 140 К в поле 200 кЭ приводит к значительному увеличению количества мартенсита.

Попытки обнаружить зародыши изотермического мартенсита, как и в случае атермического мартенсита, оказались безуспешными [92]. В одной из первых работ, посвященных этому вопросу [96], на сплаве Fe-29 мас.% Ni-2 мас.% Мп было установлено, что инкубационный период превращения (время до образования 0,2 % мартенсита) изменяется обратно пропорционально кубу размера зерна. На этом основании было сделано заключение, что мартенситные зародыши распределены по объему зерна равномерно, а не расположены на границах зерен, как обычно предполагалось. Близкие результаты получены и в [97], где было показано, что зарождение изотермического мартенсита происходит в самых различных, часто удаленных друг от друга, участках исходной фазы, и это наблюдается как на ранних стадиях превращения, так и на более поздних. Эти результаты противоречат экспериментально установленному автокаталитическому характеру ИМП.

Свои особенности имеет изотермический мартенсит, возникающий в сплавах на основе меди и в кобальте [76– 82]. В сплавах Cu-Zn-Al, в которых требуется специальная обработка для получения ИМП, изотермический мартенсит образуется в виде тонких пластин, похожих на те, которые возникают в этих сплавах при термоупругом МП. Количество мартенсита при изотермической выдержке изменяется за счет удлинения и утолщения пластин (скорость удлинения при этом больше, чем скорость утолщения), а также и за счет образования новых мартенситных пластин, как при изотермическом превращении в сплавах на основе железа.

Кристаллография изотермического мартенсита в сплаве Cu–Zn–Al изучена методами электронной микроскопии и электронной дифракции [78]. Между мартенситной (2*H*) и исходной (2*B*) фазами установлена следующая ориентационная взаимосвязь: (001)[010]_{2H}||(110)[001]_{B2}.

Переход ГЦК структуры в гексагональную плотноупакованную (ГПУ) в изотермических условиях (при температуре 300–800 °С) изучен в сплавах Сu–(10,5– 12,2) мас.% Ge с помощью оптического микроскопа [79]. ГПУ фаза образуется при постоянной температуре в виде тонких (5–30 нм) длинных пластин. Увеличение количества этой фазы происходит за счет появления новых пластин вблизи уже существующих. В результате возникают "толстые" пластины. Внутри пластин наблюдаются дефекты упаковки, ограниченные частичными дислокациями Шокли. При термическом циклировании ГПУ фаза возникает в одних и тех же местах. Местами ее образования являются микроструктурные дефекты, такие, как границы зерен, двойниковые границы, пересечения уже возникших пластин ГПУ фазы.

Морфология изотермического и атермического мартенсита в чистом Со различна [82]: изотермический образуется в виде тонких ограненных пластин, сопрягающихся с исходной фазой по плоскостям $\{111\}_{\text{гцк}}$ и содержащих высокую плотность дефектов упаковки, а атермический — в виде фрагментов наклонной ориентации или групп почти параллельных пластин с двойниками по $\{11\overline{2}0\}_{\text{гпу}}$.

6. Теория изотермического мартенситного превращения

Теории ИМП посвящено значительное количество оригинальных работ [101, 106–113], детальное описание их результатов содержится в ряде обзоров [7, 99, 114, 115] и монографий [4, 9]. В связи с этим мы остановимся только на нескольких наиболее важных общих моментах.

В отличие от механизма зарождения и роста кристаллической фазы из расплава, при фазовом превращении в твердом теле наряду с конкуренцией двух вкладов в свободную энергию (снижения энергии, связанного с появлением объема новой, более стабильной фазы, и повышения энергии, обусловленного возникновением поверхности раздела между зародышем и исходной фазой) следует учитывать энергию упругого взаимодействия кристалла новой фазы с окружающей матрицей. Требование минимизации упругой энергии системы кристалл-исходная фаза [111, 114] приводит к изменению формы растущего кристалла (зародыша) и к изменению его внутренней структуры. Описание зарождения кристалла становится более сложным. В случае высокотемпературных превращений в твердом состоянии, когда определяющую роль играет тепловая подвижность атомов, классическая теория вполне удовлетворительно описывает кинетические особенности таких превращений, в частности, С-образную зависимость скорости превращения от температуры.

Как только было обнаружено изотермическое МП, температурная зависимость скорости которого, как и других фазовых превращений, описывается кривой с максимумом, были предприняты попытки теоретического описания кинетики ИМП в рамках классической теории фазовых превращений (с учетом протекания превращения в упругой среде).

Трудность описания кинетики ИМП связана с тем, что, с одной стороны, ИМП является термически активируемым, и при его описании должны быть использованы обычные представления о кинетике термически активируемого преодоления энергетических барьеров на пути превращения. С другой стороны, данные экспериментального исследования влияния магнитного поля на кинетику ИМП показывают, что при увеличении термодинамической движущей силы под действием магнитного поля скорость ИМП возрастает, и при достижении критического значения магнитного поля превращение становится атермическим и происходит при сколь угодно низкой температуре [66, 69]. В рамках классического подхода описать полное исчезновение энергетиче

6 УФН. т. 175. № 7

ского барьера превращения при большой термодинамической силе и возникновение атермического режима превращения не удается.

Выход из этого противоречия предлагает неклассическая теория кинетики МП, предложенная в [33] и развитая в ряде последующих работ [37, 98, 99]. Согласно этим представлениям, МП происходит гетерогенно на подготовленных местах, распределенных по степени их готовности к превращению. Гетерогенный характер зарождения кристаллов мартенсита имеет ряд прямых экспериментальных подтверждений [85, 98]. При увеличении термодинамической движущей силы превращения (за счет переохлаждения или внешнего поля) достигается критическое значение движущей силы, при котором наиболее подготовленный зародыш оказывается способным к самопроизвольному атермическому росту. Возможность такого атермического роста кристаллов при значительных переохлаждениях показана в [100, 101]. При дальнейшем увеличении переохлаждения реализуются менее подготовленные зародыши. В этом описании отсутствует этап флуктуационного образования зародышей, рассматриваемый в классической теории.

При температуре, близкой к 0 К, возможен только один вариант превращения — атермическая реализация имеющегося спектра зародышей, атермическое превращение. При более высокой температуре оказывается возможным и другой процесс — термически активируемое подрастание "почти критических" зародышей до размера, когда они становятся способными к атермическому росту. Этот термически активируемый процесс и ответствен за ИМП.

Эффективный энергетический барьер ИМП является функцией термодинамической движущей силы процесса и определяется близостью реальной движущей силы к ее критическому значению, при котором превращение становится атермическим. При достижении критической величины термодинамической движущей силы энергетический барьер исчезает.

Количественную связь между эффективным активационным барьером и термодинамической движущей силой можно получить из температурной зависимости гистерезиса превращений под давлением [102]. Гистерезис ΔP линейно увеличивается при снижении температуры *T*:

$$\Delta P = \Delta P_{\kappa} \; \frac{T_{\rm a} - T}{T_{\rm a}} \,, \tag{1}$$

где ΔP_{κ} — величина гистерезиса при $T \to 0$, T_{a} — температура, соответствующая $\Delta P = 0$. Из (1) следует, что

$$T = \frac{\Delta P_{\kappa} T_{a} - \Delta P T_{a}}{\Delta P_{\kappa}} = \frac{T_{a} \left(\Delta G_{\kappa} - \Delta G\right)}{\Delta G_{\kappa}} , \qquad (2)$$

так как для превращений под давлением разница энергий Гиббса исходной и конечной фаз $\Delta G = \Delta P \Delta V$ (ΔV — объемный эффект превращения).

С другой стороны, линии начала термически активируемого превращения соответствует условие

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{G^*}{RT}\right) = \text{const},$$
 (3)

$$\frac{G^*}{T} = \text{const} = a \,. \tag{4}$$

Подставляя (2) в (4), получаем

$$G^* = aT_a \, \frac{\Delta G_{\kappa} - \Delta G}{\Delta G_{\kappa}} \,. \tag{5}$$

При $\Delta G = 0, G^* = aT_a = G_0^*$ и окончательно

$$G^* = G_0^* \frac{\Delta G_{\kappa} - \Delta G}{\Delta G_{\kappa}} = G_0^* - \left(\frac{G_0^*}{\Delta G_{\kappa}}\right) \Delta G.$$
(6)

Аналогичное соотношение непосредственно следует и из линейной зависимости энергии активации ИМП в сплавах Fe-Ni-Mn, полученной в [103] (рис. 13):

$$G^* = G_0^* - k\Delta G = 242 - 98\Delta G,$$
(7)

где все величины даны в кДж моль⁻¹. Данные [103] показывают, что для превращения $\gamma \to \alpha$ в сплавах Fe-Ni-Mn $G_0^* = 242$ кДж моль⁻¹, $k = G_0^*/\Delta G_{\kappa} = 98$. Это означает, что атермический режим превращения достигается при движущей силе, составляющей всего лишь ~ 2.4 кДж моль⁻¹.

Таким образом, энергетический барьер МП существенно зависит от термодинамической движущей силы процесса и обращается в нуль при достижении критического значения термодинамической движущей силы.



Рис. 13. Зависимость энергии активации ИМП в сплавах Fe-Ni-Mn от термодинамической движущей силы (разницы энергий Гиббса исходной и мартенситной фаз): (*1*) Fe-(23-25) % Ni-(2-3) % Mn; (*2*) Fe-22,4 % Ni-3,6 % Mn; (*3*) Fe-23,2 % Ni-3,6 % Mn [103].

Переход от термически активируемого (ИМП) к атермическому (атермическое МП) режиму превращения происходит при относительно небольших значениях термодинамической движущей силы.

Сильной зависимостью энергетического барьера от движущей силы определяются многие кинетические особенности ИМП. Прежде всего, это высокая чувствительность кинетики ИМП к различного рода воздействиям — внешним напряжениям, магнитному полю, ранее возникшему мартенситу. С изменением термодинамических условий в ходе превращения связана и такая характерная особенность МП, как затухание превращения в изотермических условиях при наличии исходной фазы [10, 62].

Для классических фазовых превращений уменьшение скорости при низких температурах (нисходящая ветвь Собразной кривой) определяется существованием энергии активации роста, не зависящей от термодинамической движущей силы процесса. При ИМП эффективная энергия активации существенно зависит от термодинамической движущей силы, быстро уменьшается при ее увеличении и, следовательно, не может определять уменьшение скорости ИМП в области низких температур. При возникновении кристалла новой фазы внутри исходной совершается работа, необходимая для создания поверхности раздела и для внедрения кристалла новой фазы в матрицу старой. Все эти энергетические затраты должны быть покрыты за счет разницы энергий Гиббса фаз, определяемой отклонением от точки равновесия. Чем меньше структурное различие фаз, тем меньше энергия поверхности раздела фаз и тем меньше второе слагаемое — работа, затрачиваемая на внедрение кристалла новой фазы в матрицу. В пределе, при фазовых переходах II рода, когда в точке перехода фазы неразличимы, гистерезис превращения равен нулю. При увеличении различия между фазами гистерезис увеличивается. Если различие решеток невелико и приспособление (аккомодация) кристаллов новой фазы и матрицы не сопровождается необратимой пластической релаксацией, превращение может иметь обратимый, термоупругий характер. Гистерезис между прямым и обратным превращениями в этом случае невелик; при обратном превращении полностью восстанавливается структура исходной фазы, исходная форма образца. Такому обратимому характеру превращения, помимо малого различия решеток исходной и конечной фаз, способствует низкий модуль упругости и высокий предел упругости исходной фазы, что обеспечивает упругую аккомодацию собственной деформации превращения ε_0 .

Если различие решеток велико и в результате упругого взаимодействия аккомодация не происходит, превращение сопровождается пластической деформацией и связанной с ней диссипацией энергии. В этом случае энергия, которая необходима для превращения, и, соответственно, гистерезис превращения, определяются пределом текучести материала, и гистерезис должен быть пропорционален пределу текучести, что и наблюдается экспериментально [10]. Прямые, описывающие экспериментально полученную зависимость гистерезиса от величины микротвердости, проходят через начало координат [10]. Это означает, что если бы сопротивление перестройке решетки и движению межфазной границы отсутствовало, превращение происходило бы без гистерезиса.

Расчетные и прямые экспериментальные данные показывают, что при низких температурах (ниже ~ 50 К) термодинамическая движущая сила превращения перестает увеличиваться при снижении температуры [104]. С другой стороны, именно в области низких температур предел текучести, определяющий сопротивление перестройке решетки, быстро увеличивается [62]. Взаимодействие этих двух факторов приводит к уменьшению реальной термодинамической движущей силы превращения. Следствием этого является прекращение МП при низких температурах (существование точки конца превращения T_f, ниже которой превращение не развивается) и уменьшение скорости ИМП, появление нисходящей ветви температурной зависимости скорости ИМП. Нисходящие ветви С-образной диаграммы при "нормальных" высокотемпературных превращениях и при ИМП имеют, таким образом, разное происхождение [105].

7. Изотермическое мартенситное превращение и другие термически активируемые процессы в твердых телах

Результаты изучения ИМП приводят к нескольким весьма существенным выводам. Во-первых, они показывают, что при низких температурах возможно спонтанное развитие длительно протекающих процессов, приводящих к значительному, порой кардинальному изменению структуры и свойств материала. Далее, оказывается, что скорость развития этих процессов, их кинетика существенно зависит от предыстории материала и внешних воздействий (деформации, облучения, давления, магнитного поля). Наконец, из анализа экспериментальных данных следует, что при описании кинетики низкотемпературных превращений необходимо учитывать сильную зависимость энергии активации от термодинамической движущей силы.

ИМП является весьма показательным, но далеко не единственным примером процессов, которые могут развиваться в материалах при низких температурах под влиянием внутренних факторов. Как следует из третьего принципа термодинамики, стабильным состоянием двух- и многокомпонентных веществ является либо стехиометрическое соединение, либо упорядоченный твердый раствор стехиометрического состава. Как правило, реально такие вещества находятся в метастабильном состоянии и для них существует термодинамический стимул перехода в более стабильное состояние. Это обстоятельство приводит к развитию в этих материалах процессов, приводящих к изменению их свойств (деградации), что во многих случаях ограничивает возможность их длительного использования.

Вопрос в том, как быстро происходит деградация. При теоретической оценке допустимого (гарантированного) времени работы материалов, находящихся в метастабильном состоянии, обычно, в соответствии с классической теорией кинетики, используются экспоненциальные соотношения с энергией активации, найденной при высоких температурах, где процессы идут с заметной скоростью. Результаты изучения ИМП показывают, что кинетика низкотемпературных процессов очень сильно зависит от величины термодинамической движущей силы, и при достаточной ее величине они могут происходить очень интенсивно. Положение о том, что при описании кинетики следует учитывать зависимость энергетического барьера от термодинамической движущей силы, по-видимому, является достаточно общим и относится ко всем термически активируемым низкотемпературным процессам в твердых телах. В качестве примера можно привести низкотемпературную аморфизацию и кристаллизацию при высоких давлениях.

Оценка скорости кристаллизации при комнатной температуре дает, в согласии с экспериментом, исчезающе малые значения. Однако полученные к настоящему времени данные (см. обзоры [116, 117]) показывают, что при высоких давлениях и аморфизация, и кристаллизация могут происходить при комнатной или более низкой температуре. Объяснение этого явления, в соответствии со сказанным выше, заключается в следующем. Если удельные объемы кристаллической и аморфной фаз существенно различны, при высоких давлениях может быть достигнута критическая термодинамическая движущая сила (определяемая отклонением от лавления стабильного или метастабильного равновесия фаз), соответствующая исчезновению энергетического барьера. В этих условиях и кристаллизация, и аморфизация могут происходить атермически при любой температуре, что и наблюдается в эксперименте [116, 117].

Известны и другие примеры термически активируемых процессов, для которых установлена зависимость энергии активации от величины термодинамической движущей силы. Так, например, в [118] показано, что энергия активации рекристаллизации тем меньше, чем больше накопленная при холодном деформировании внутренняя энергия, т.е. чем больше термодинамический стимул рекристаллизации. При увеличении напряжений уменьшается энергия активации движения дислокаций [119]: при малых напряжениях движение дислокаций является термически активируемым процессом, при больших — атермическим, безбарьерным. Термически активируемое замедленное разрушение при увеличении напряжений переходит в атермическое. В ионных проводниках в сильных электрических полях возникает электрический пробой. Термоэмиссия электронов при увеличении поля переходит в автоэмиссию. В сплаве железо-никель с прямоугольной петлей магнитного гистерезиса скорость перемещения границы между доменами, направленными вдоль поля и в обратном направлении, равна нулю до критического значения поля и быстро увеличивается (до величин, близких к скорости звука) при увеличении поля [120].

Существенная зависимость активационного барьера от термодинамической движущей силы объясняет, повидимому, и такие явления, как структурные превращения в ударных волнах [121], образование твердых растворов из чистых компонентов при обработке в мельницах (механическое легирование) и при сдвиге под давлением, аномальная диффузия при импульсном нагружении и др. Если допустить, что во всех случаях атермический процесс связан с достижением определенной (критической) термодинамической движущей силы, необходимо для каждого из перечисленных выше процессов выяснить происхождение высокого термодинамического стимула. Роль дополнительного стимула играют: для фазовых превращений в ударных волнах и для аморфизации при высоком давлении — отклонение от линии стабильного или метастабильного равновесия фаз, для других упомянутых процессов — избыточная (задержанная) энергия, возникающая при сильной деформации.

8. Заключение

Настоящий обзор посвящен описанию крайне интересного физического явления — изотермического мартенситного превращения. Это превращение происходит в течение длительного времени в области низких температур и этим отличается от "нормальных" фазовых превращений, развивающихся только при высокой температуре, при высокой тепловой подвижности атомов.

Эволюция представлений об изотермическом мартенситном превращении столь же поучительна, как и эволюция представлений о само́м мартенситном превращении. Еще сравнительно недавно МП рассматривалось как уникальное явление, присущее исключительно сталям и представляющее интерес только для металловедов. Теперь стало ясно, что МП является одним из основных видов фазовых превращений в твердых телах.

Точно так же некоторое время назад ИМП рассматривалось как некая экзотика, некое побочное явление при МП, которое является сугубо атермическим процессом. В результате проведенных на протяжении нескольких последних десятилетий исследований выяснилось, что ИМП — столь же закономерное и распространенное явление, как и собственно МП. ИМП является одним из основных кинетических вариантов низкотемпературных фазовых превращений в твердых телах.

Более того, ИМП является представителем обширного класса процессов, характеризующихся тем, что при критическом значении движущей силы они развиваются атермически, а при меньшей движущей силе и конечной температуре могут происходить термически активируемым путем с энергией активации, существенно зависящей от движущей силы (и обращающейся в нуль при ее критическом значении). Примеров таких процессов множество. Изучение ИМП с его высокой чувствительностью к внешним и внутренним воздействиям позволяет выяснить общие закономерности всего этого класса явлений.

Список литературы

- 1. Курдюмов Г В *ЖТФ* **18** 999 (1948)
- Курдюмов Г В Явления закалки и отпуска стали (М.: Металлургиздат, 1960)
- 3. Билби Б А, Христиан И В *УФН* **70** 515 (1960)
- Christian J W The Theory of Transformations in Metals and Alloys (Oxford: Pergamon Press, 1965)
- Nishiyama Z Martensitic Transformation (New York: Academic Press, 1978)
- Ройтбурд А Л, Эстрин Э И, в кн. Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка (Под ред. В С Ивановой, Б Б Лившица) (М.: ВИНИТИ, 1968) с. 5
- Roytburd A L, in *Solid State Physics* Vol. 33 (Eds H Ehrenreich, F Seitz, D Turubull) (New York: Academic Press, 1978) p. 317
- Варлимонт Х, Дилей Л Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота (М.: Наука, 1980)
- 9. Курдюмов Г В, Утевский Л М, Энтин Р И Превращения в железе и стали (М.: Наука, 1977)
- Эстрин Э И, в сб. Фазовые превращения мартенситного типа (Отв. ред. В В Немошкаленко) (Киев: Наукова думка, 1993) с. 110
- Лободюк В А, в сб. Фазовые превращения мартенситного типа (Отв. ред. В В Немошкаленко) (Киев: Наукова думка, 1993) с. 140

- 12. Курдюмов Г В, Максимова О П ДАН СССР 61 83 (1948)
- Курдюмов Г В, Максимова О П, в сб. Проблемы металловедения и физики металлов (Под ред. Б Я Любова) (М.: Металлургиздат, 1951) с. 64
- Курдюмов Г В, Максимова О П, в сб. Проблемы металловедения и физики металлов (Под ред. Б Я Любова) (М.: Металлургиздат, 1951) с. 129
- 15. Benedics C J. Iron Steel Inst. 77 233 (1908)
- 16. Hanemann H, Schrader A Trans. ASST 9 169 (1925)
- Honda H, Idai S Sci. Rep. (Tohoku Imperial Univ.) 9 491 (1920); 14 165 (1925)
- 18. Bain E C Chem. Metallurg. Eng. 26 543 (1922)
- 19. Tamman G, Scheil E Z. Anorg. Alg. Chem. 157 1 (1926)
- 20. Harder E, Dowdell R Trans. ASST 11 391 (1927)
- 21. Штейнберг С С Металлург (4) 68 (1930)
- 22. Штейнберг С С, Зюзин В И ЖТФ 4 (1934)
- 23. Штейнберг С С Металлург (9, 10) (1937)
- 24. Садовский В Д, Штишевская И В *Труды Уральского филиала АН СССР* **9** 45 (1937)
- 25. Fletcher S, Cohen M Trans. ASM 34 216 (1945)
- 26. Fletcher S, Averbach B L, Cohen M Trans. ASM 40 703 (1948)
- 27. Averbach B L, Cohen M, Fletcher S Trans. ASM 40 728 (1948)
- 28. Петросян П П ДАН СССР **59** 1109 (1948)
- Максимова О П, в сб. Проблемы металловедения и физики металлов (Под ред. Б Я Любова) (М.: Металлургиздат, 1952) с. 45
- Курдюмов Г В, Максимова О П, в сб. Проблемы металловедения и физики металлов (Под ред. Б Я Любова, О П Максимовой) (М.: Металлургиздат, 1958) с. 13
- 31. Das Gupta S C, Lement B S J. Metals 3 727 (1951)
- 32. Kulin S A, Speich C R J. Metals 4 253 (1952)
- Cohen M, Machlin E S, Paranjpe V G, in *Thermodynamics in Physical Metallurgy* (Cleveland: Am. Soc. Metals, 1950) p. 242
- 34. Machlin E S, Cohen M *Trans. AIME* **194** 489 (1952)
- Максимова О П и др., в сб. Проблемы металловедения и физики металлов (Под ред. Б Я Любова, О П Максимовой) (М.: Металлургиздат, 1958) с. 26
- 36. Philibert G, Crussard C J. Iron Steel Inst. 180 39 (1955)
- 37. Shih C H, Averbach B H, Cohen M Trans. AIME 203 (1955)
- Максимова О П, Майстренко Л Г, в сб. Проблемы металловедения и физики металлов (Под ред. Б Я Любова) (М.: Металлургиздат, 1968) с. 37
- 39. Георгиева И Я, Максимова О П ФММ 32 364 (1971)
- 40. Yeo R B G Trans. AIME **224** 1222 (1962)
- Георгиева И Я, Матюшенко Л А, Удовенко В А ФММ 52 580 (1981)
- 42. Schmidtman E, Vogt K, Schenk H Arch. Eisenhuttenw. 38 639 (1967)
- Каменецкая Д С, Максимова О П, Ширяев В И ФММ 55 967 (1983)
- 44. Ершова Л С ФММ 15 571 (1963)
- 45. Imai Y J. Jpn. Met. 27 170 (1963)
- 46. Бутакова Э Д, Малышев К А *ФММ* **33** 353 (1972)
- 47. Speich G R, Swann P R J. Iron Steel Inst. 203 480 (1965)
- Курдюмов Г В, Максимова О П, Тагунова Т В, в сб. Проблемы металловедения и физики металлов (Под ред. Б Я Любова) (М.: Металлургиздат, 1951) с. 134
- Максимова О П, Никонорова А И, в сб. Проблемы металловедения и физики металлов (Под ред. Б Я Любова) (М.: Металлургиздат, 1952) с. 74
- Курдюмов Г В и др., в сб. Проблемы металловедения и физики металлов (Под ред. Б Я Любова, О П Максимовой) (М.: Металлургиздат, 1958) с. 40
- Максимова О П, Никонорова А И, в сб. Проблемы металловедения и физики металлов (Под ред. Б Я Любова) (М.: Металлургиздат, 1955) с. 144
- Максимова О П, Никонорова А И, Эстрин Э И, в сб. Проблемы металловедения и физики металлов (Под ред. Б Я Любова) (М.: Металлургиздат, 1955) с.165
- Максимова О П, Никонорова А И, в сб. Проблемы металловедения и физики металлов (Под ред. Б Я Любова, О П Максимовой) (М.: Металлургиздат, 1958) с. 56

- Максимова О П, Понятовский Е Г, в сб. Проблемы металловедения и физики металлов (Под ред. Б Я Любова, О П Максимовой) (М.: Металлургиздат, 1958) с. 180
- Максимова О П, в сб. Проблемы металловедения и физики металлов (Под ред. Б Я Любова) (М.: Металлургиздат, 1961) с. 246
- Максимова О П, Соболева Н П, Эстрин Э И ДАН СССР 134 871 (1960)
- 57. Максимова О П, Эстрин Э И ФММ **21** 426 (1960)
- Кашуба Ж Б, Максимова О П, Эстрин Э И, в сб. Проблемы металловедения и физики металлов (Под ред. Б Я Любова) (М.: Металлургиздат, 1962) с. 315
- 59. Максимова О П, Эстрин Э И ФММ 14 330 (1962)
- 60. Эстрин Э И ДАН СССР 148 818 (1963)
- Эстрин Э И, в сб. Механизм и кинетика кристаллизации (Отв. ред. Н Н Сирота) (Минск: Наука и техника, 1964) с. 428
- 62. Эстрин Э И, в сб. *Проблемы металловедения и физики металлов* (Под ред. В М Розенберга) (М.: Металлургиздат, 1964) с. 187
- 63. Kaufman L, Cohen M J. Metals 8 1393 (1956)
- 64. Hess J B, Barrett C S Trans. AIME 194 645 (1952)
- 65. Садовский В Д и др. ФММ 12 302 (1961)
- 66. Эстрин Э И ФММ **19** 929 (1965)
- 67. Peters C T, Bolton P, Miodownik A P Acta Metal. 20 881 (1972)
- 68. Kakeshita T et al. Mater. Trans. JIM 34 415 (1993)
- 69. Счастливцев В М и др. ФММ 91 (2) 61 (2001)
- 70. Holden A N Acta Metal. 1 617 (1953)
- Лободюк В А, Сыч Т Г, Хандрос Л Г Металлофизика 3 124 (1981)
- 72. Лободюк В А, Сыч Т Г ФММ **60** 90 (1985)
- 73. Лободюк В А, Сыч Т Г Металлофизика 11 120 (1989)
- 74. Лободюк В А и др. ФММ 69 (6) 206 (1990)
- Лободюк В А, Ткачук В К, Хандрос Л Г Укр. физ. журн. 22 460 (1977)
- 76. Yang D Z et al. Scripta Metal. 20 1717 (1986)
- 77. Zhu M, An J, Yang D Z Scripta Metal. 21 1645 (1987)
- 78. Zhu M, An J Y, Yang D Z J. Mater. Sci. 25 2047 (1990)
- 79. Moroz P J, Taggart R, Polonis D H J. Mater. Sci. 22 839 (1987)
- 80. Демин С А Металлофизика 11 113 (1989)
- 81. Еголаев В Ф и др. ФММ 23 78 (1967)
- 82. Мирзаев Д А и др. *ФММ* **93** (6) 58 (2002)
- 83. Morlin Z Acta Phys. Acad. Sci. Hung. 24 277 (1968)
- 84. Barriga C, Morales J, Tirado J L Thermochim. Acta 138 277 (1989)
- Головчинер Я М, Курдюмов Г В, в сб. Проблемы металловедения и физики металлов (Под ред. Б Я Любова) (М.: Металлургиздат, 1951) с. 98

- Максимова О П, Никонорова А И, в сб. Проблемы металловедения и физики металлов (Под ред. Б Я Любова) (М.: Металлургиздат, 1955) с. 123
- 87. Георгиева И Я, Максимова О П ФММ **32** 364 (1971)
- 88. Yeo R B G Trans. ASM 57 48 (1964)
- Георгиева И Я, Никитина И И Металловед. и термич. обработка (5) 68 (1972)
- 90. Araki T, Shibata K, Wada H J. Iron Steel Inst. 60 647 (1974)
- 91. Kajiwara S Philos. Mag. A 43 1483 (1981)
- 92. Kajiwara S Acta Metal. 32 407 (1984)
- 93. Tsuzaki K, Maki T, Tamura I Scripta Metal. 21 1693 (1987)
- 94. Замбржицкий В Н, Максимова О П, Щербединский Г В ДАН СССР 272 90 (1983)
- 95. Георгиева И Я и др. *ΦММ* **35** 363 (1973)
- 96. Raghavan V, Entwisle A R Spec. Rept. Iron Steel Inst. (93) 30 (1965)
- Kikuchi T, Kajwara S, in Proc. of the Intern. Conf. on Martensitic Transformations, ICOMAT-86, Nara, Japan, 26–30 August, 1986 (Nara: The Japan Institute of Metals, 1987) p. 192
- 98. Cech R F, Turnbull D J. Metals 8 124 (1956)
- Кауфман Л, Коэн М, в сб. Успехи физики металлов Т. 4 (М.: Металлургиздат, 1961) с. 192
- 100. Cahn J W Acta Metal. 8 554 (1960)
- 101. Ройтбурд А Л, в сб. Работы Центр. научно-исслед. ин-та черной металлургии № 3 (М.: Металлургиздат, 1960) с. 56
- 102. Турчинская М И и др. ФТТ 19 1505 (1977)
- 103. Pati S R, Cohen M Acta Metal. 17 189 (1969)
- 104. Серебряков В Г, Эстрин Э И ДАН СССР 269 359 (1983)
- 105. Эстрин Э И ФММ **86** (6) 59 (1998)
- 106. Fisher J C Acta Metal. 1 32 (1953)
- 107. Ройтбурд А Л ФТТ **11** 1465 (1969)
- 108. Ройтбурд А Л *Письма в ЖЭТФ* **15** 423 (1972)
- 109. Raghavan V, Cohen M Acta Metal. 20 333 (1972)
- 110. Gupta S K, Raghavan V Acta Metal. 23 1239 (1975)
- 111. Roitburd A L Phys. Status Solidi A 10 333 (1977)
- 112. Ройтбурд А Л ДАН СССР 256 80 (1981)
- 113. Roitburd A L Mater. Sci. Eng. A 127 229 (1990)
- 114. Roitburd A L, Kurdjumov G V Mater. Sci. Eng. 39 141 (1979)
- 115. Thadhani N N, Meyers M A Prog. Mater. Sci. 30 1 (1986)
- 116. Sharma S M, Sikka S K Prog. Mater. Sci. 40 1 (1996)
- 117. Ponyatovsky E G, Barkalov O I Mater. Sci. Rep. 8 147 (1992)
- 118. Гудремон Э Специальные стали Т. 2 (М.: Металлургиздат, 1959) с. 289
- 119. Taylor G Prog. Mater. Sci. 36 29 (1992)
- 120. Бозорт Р Ферромагнетизм (М.: ИЛ, 1956) с. 397
- 121. Duvall G E, Graham R A Rev. Mod. Phys. 49 523 (1977)

Isothermal martensite transformations

V.A. Lobodyuk

G.V. Kurdyumov Institute for Physical Metallurgy, Ukrainian Academy of Sciences, Vernadskii prosp. 36, 03142 Kiev, Ukraine Tel. (38-044) 444-95 47 E-mail: lobodyuk@imp.kiev.ua E.I. Estrin I.P. Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy ul. 2-ya Baumanskaya 9/23, 105005 Moscow, Russian Federation Tel. (7-095) 777-93 44 E-mail: mogutnov@imph.msk.ru

Martensite transformations have long been considered most characteristically athermal — in the sense that they develop, with changing temperature, at a tremendous temperature-independent rate and cease to occur at isothermal conditions. Over the past decades, however, isothermal martensite transformations (IMTs) have been discovered and studied, which take long to develop and occur at low temperatures. This review covers basic experimental data on IMT kinetics, discusses the way IMTs are affected by various influences, examines the current theoretical understanding of their nature, and looks at how they relate to kinetically different phase transformations and other thermally activated low-temperature processes in solids.

PACS numbers: 64.70.Kb, 81.30.-f, 81.30.Kf

Bibliography — 121 references

Received 30 April 2004, revised 23 March 2005

Uspekhi Fizicheskikh Nauk 175 (7) 745-765 (2005)