

## ВЛИЯНИЕ БЛИЖНЕГО УПОРЯДОЧЕНИЯ НА МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗО–НИКЕЛЬ–УГЛЕРОД

Д.А. Мирзаев, К.Ю. Окишев, А.С. Созыкина, И.В. Лапина

## EFFECT OF SHORT-RANGE ORDERING ON MARTENSITIC TRANSFORMATION IN IRON–NICKEL–CARBON ALLOYS

D.A. Mirzaev, K.Yu. Okishev, A.S. Sozykina, I.V. Lapina

Представлена теория термодинамики и кинетики ближнего упорядочения в сплавах Fe–Ni–C, основанная на общем подходе М.А. Штремеля. Рассчитаны равновесные параметры ближнего порядка и кинетика их установления в ходе изотермической выдержки для ряда сплавов. Рассчитано влияние изменения ближнего порядка на свободные энергии аустенита и образующегося из него мартенсита, а также снижение мартенситной точки под влиянием упорядочения. Результаты расчёта сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными о термической стабилизации аустенита сплавов Fe–Ni–C при выдержке над  $M_s$ .

*Ключевые слова:* сплавы Fe–Ni–C, ближний порядок, аустенит, мартенсит, мартенситная точка, термическая стабилизация аустенита.

The paper presents a theory of thermodynamics and kinetics of short-range ordering in Fe–Ni–C alloys based on the general approach developed by M.A. Shtremel. Equilibrium order parameters and kinetics of their establishing during isothermal holding are calculated for several alloys. Effect of order changes on free energies of austenite and martensite forming from it is calculated, as well as the decrease of martensitic point due to ordering. Calculated results are compared with existing experimental data on thermal stabilization of Fe–Ni–C austenite after holding above  $M_s$ .

*Keywords:* Fe–Ni–C alloys, short-range order, austenite, martensite, martensitic point, thermal stabilization of austenite.

В работах [1–3] была развита теория термодинамики и кинетики ближнего упорядочения в двойных сплавах Fe–X и тройных Fe–X–C, где X – элемент замещения, основанная на общем подходе М.А. Штремеля [4]. Равновесный ближний порядок усиливается при снижении температуры, поэтому если резко переохладить сплав, находящийся в аустенитном состоянии, от температуры  $T_0$  до  $T_1$ , то в ходе последующей изотермической выдержки степень ближнего порядка будет меняться. Это изменит свободную энергию как аустенита, так и возникающего из него при охлаждении после окончания изотермической выдержки мартенсита, поскольку при сдвиговом превращении ближний порядок в расположении атомов сохраняется. Изменение разности свободных энергий двух фаз, в свою очередь, должно изменить и положение мартенситной точки сплава. Проведённые в [2] расчёты для сплавов Fe–Cr–C показали, что во всех случаях точка  $M_s$  должна снижаться, то есть наблюдается термическая стабилизация аустенита. Оценки величины смещения  $M_s$  показали разумную степень согласия с имеющимися экспериментальными данными, особенно с учётом возможного действия и других факторов стабилизации (закрепление дислокаций атомами углерода, образование кластеров примесных атомов и др. [5]).

Цель данной работы – разработка методики и проведение расчётов кинетики ближнего упорядочения и вызываемого им эффекта снижения мартенситной точки для сплавов Fe–Ni–C.

Согласно [4] параметрами, характеризующими ближний порядок в тройном твёрдом растворе Fe–Ni–C, являются величины:

$$\begin{aligned} p_1 &= p_{\text{Ni-Fe}} = \frac{N_{\text{Ni-Fe}}}{z_1 N \theta_{\text{Ni}}}; \\ p_2 &= p_{\text{C-o}} = \frac{N_{\text{C-o}}}{z_2 N_2 \theta_{\text{C}}}; \\ p_3 &= p_{\text{C-Ni}} = \frac{N_{\text{C-Ni}}}{z_3 N_2 \theta_{\text{C}}}, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $N_{\text{Ni-Fe}}$ ,  $N_{\text{C-o}}$  и  $N_{\text{C-Ni}}$  – число пар атом никеля–атом железа, атом углерода–незаполненная октаэдрическая пора и атом углерода–атом никеля;  $N$  и  $N_2$  – общее число узлов в подрешётках замещения и внедрения соответственно;  $z_1$  и  $z_2$  – координационные числа этих подрешёток, а  $z_3$  – число ближайших атомов, окружающих октаэдрическую пору. Через  $\theta$  обозначены атомные доли в подрешётке, связанные с обычными атомными долями  $x$  соотношениями  $\theta_i = x_i / (1 - x_C)$ ; при этом  $\theta_{\text{Fe}} + \theta_{\text{Ni}} = \theta_{\text{C}} + \theta_{\text{o}} = 1$ .

Энергетическими параметрами, определяющими степень ближнего порядка, являются разности энергии взаимодействия соответствующих пар атомов:  $\epsilon_1 = 2\epsilon_{\text{Fe-Ni}} - \epsilon_{\text{Fe-Fe}} - \epsilon_{\text{Ni-Ni}}$ ,  $\epsilon_2 = \epsilon_{\text{C-C}}$  и  $\epsilon_3 = \epsilon_{\text{Ni-C}} - \epsilon_{\text{Fe-C}}$ . В литературе имеются следующие значения этих величин для  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фаз [6–8]:

$$\epsilon_1^\gamma = -6726,5 + 1,713 \cdot 10^{-4} T^2 + 7,307 \cdot 10^{-7} T^3 + (3075 - 2,353 \cdot 10^{-4} T^2 + 1,003 \cdot 10^{-6} T^3) \times (1 - 2\theta_{\text{Ni}}); \quad (2a)$$

$$\epsilon_1^\alpha = -1245 + 3,062 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,232 \cdot 10^{-6} T^3 + (1468 - 2,840 \cdot 10^{-3} T^2 + 9,670 \cdot 10^{-7} T^3) \times (1 - 2\theta_{\text{Ni}}); \quad (2б)$$

$$\epsilon_2^\gamma = 8484; \quad (2в)$$

$$\epsilon_2^\alpha = -33\,000; \quad (2г)$$

$$\epsilon_3^\gamma = 6381 + 0,957 T; \quad (2д)$$

энергию  $\epsilon_3^\alpha$  можно принять приближённо равной  $\epsilon_3^\gamma$ .

Равновесные значения параметров порядка  $p_i^0$  равны [4]:

$$p_1^0 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\theta_{\text{Ni}}(1 - \theta_{\text{Ni}})h_1}}{2\theta_{\text{Ni}}h_1}; \quad (3a)$$

$$p_2^0 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\theta_{\text{C}}(1 - \theta_{\text{C}})h_2}}{2\theta_{\text{C}}h_2}; \quad (3б)$$

$$p_3^0 = \frac{-(1 + (1 - \theta_{\text{Ni}} - \theta_{\text{C}})h_3)}{2\theta_{\text{C}}h_3} + \frac{\sqrt{(1 + (1 - \theta_{\text{Ni}} - \theta_{\text{C}})h_3)^2 + 4\theta_{\text{Ni}}\theta_{\text{C}}h_3}}{2\theta_{\text{C}}h_3}, \quad (3в)$$

где  $h_i = \exp(\epsilon_i/RT) - 1$ . Рассчитанные значения  $p_i^0$  при разных температурах представлены на рис. 1. Параметр  $p_1^0$ , характеризующий взаимодействие атомов железа и никеля, при снижении температуры повышается и в  $\gamma$ - и в  $\alpha$ -фазе, отражая тенденцию к упорядочению в подсистеме атомов замещения. Параметр  $p_2^0$  в  $\gamma$ -фазе понижается (оставаясь весьма близким к единице), а в  $\alpha$ -фазе – повышается. Параметр же  $p_3^0$  и в  $\gamma$ - и в  $\alpha$ -твёрдом растворе понижается при снижении температуры, так как атомы никеля отталкивают от себя атомы углерода (энергии  $\epsilon_3$  положительны).

При расчёте равновесных степеней порядка фактически предполагается, что при соответствующей температуре производится бесконечно длинная выдержка, обеспечивающая установление равновесия. В реальных же условиях длительность выдержки всегда конечна. Допустим, что сплав был нагрет до температуры  $T_0 = 1100^\circ\text{C} = 1373\text{ K}$ , а затем быстро (мгновенно) переохлаждён до более низкой температуры  $T_1$  и выдержан конечное время  $\tau$  (считаем, что фазовый состав за время выдержки не изменяется). Изменение параметров порядка в ходе выдержки описывается выражениями [4]:

$$p_1(T_1, \tau) = p_1^0(T_1) + (p_1^0(T_0) - p_1^0(T_1)) \times \exp(-\tau/\tau_{01}); \quad (4a)$$

$$p_2(T_1, \tau) = p_2^0(T_1) + (p_2^0(T_0) - p_2^0(T_1)) \times \exp(-\tau/\tau_{02}); \quad (4б)$$

$$p_3(T_1, \tau) = p_3^0(T_1) + (p_3^0(T_0) - p_3^0(T_1)) \times \exp(-\tau/\tau_{03}), \quad (4в)$$

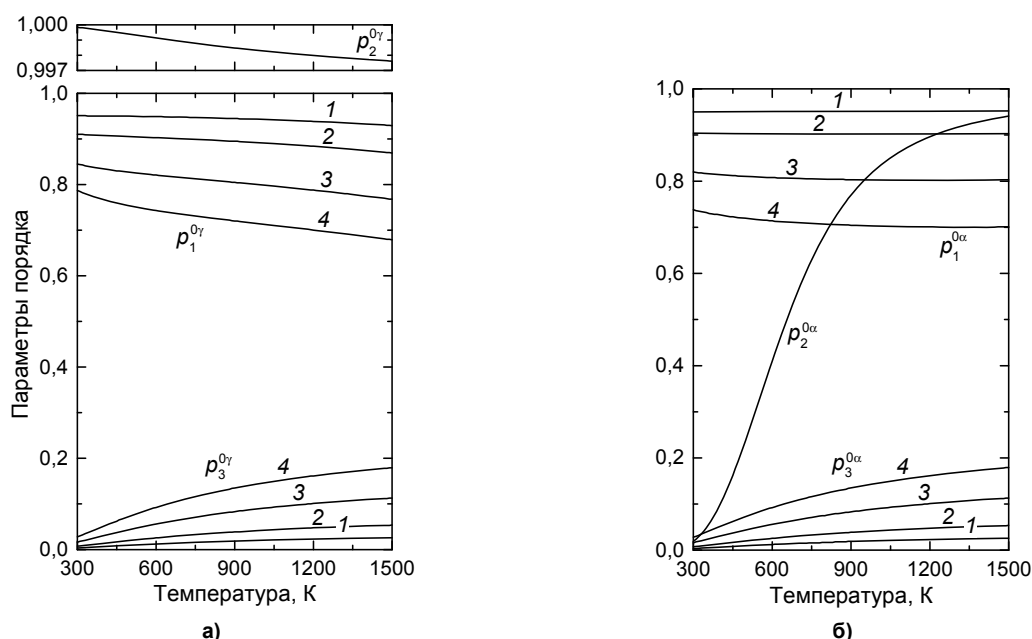


Рис. 1. Температурные зависимости равновесных параметров ближнего порядка для  $\gamma$ - (а) и  $\alpha$ - (б) твёрдых растворов системы Fe–Ni–C с концентрацией 0,1 мас. % C и 5 (1); 10 (2); 20 (3); 30 (4) мас. % Ni

где

$$\tau_{01} = \frac{6\beta_1^2}{D_{Ni}M_1}; \quad \tau_{02} = \frac{6\beta_2^2}{D_C M_2};$$

$$\tau_{03} = \frac{6\beta_2^2}{(z_1/z_3)D_C M_3};$$
(5)

$\beta_1$  и  $\beta_2$  – межатомные расстояния в подрешётках замещения и внедрения (для аустенита  $\beta_1 = \beta_2 = 2,58 \cdot 10^{-10}$  м);  $D_{Ni}$  и  $D_C$  – коэффициенты диффузии никеля и углерода, а  $M_1$ ,  $M_2$  и  $M_3$  – сложные функции концентраций и энергий взаимодействия, аналитические выражения для которых приведены в [4]. Результаты расчётов временных зависимостей параметров порядка в сплаве с 30 % Ni и 0,1 % C (10Н30) для нескольких температур выдержки приведены на рис. 2; при этом были использованы следующие коэффициенты диффузии никеля и углерода в аустените [9, 10]:

$$D_{Ni}^\gamma = 6,92 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(-\frac{324,7 \cdot 10^3}{RT}\right), \text{ м}^2/\text{с}; \quad (6)$$

$$D_C^\gamma = (6 + 700 \cdot w_C) \cdot 10^{-6} \times \exp\left(-\frac{133,9 \cdot 10^3}{RT}\right), \text{ м}^2/\text{с}, \quad (7)$$

где  $w_C$  – концентрация углерода в массовых долях, а энергии активации выражены в Дж/моль.

Важно, что развитие ближнего порядка должно сопровождаться уменьшением свободной энергии сплава. Зависимости свободной энергии аустенита от параметров ближнего порядка довольно сложны; их можно найти в [2, 11]. Если после изотермической выдержки при температуре  $T_1$  аустенит охлаждается до мартенситной точки  $M_s$ , то он будет испытывать мартенситное превращение. Как уже было отмечено, в силу кооперативного характера мартенситного превращения параметры ближнего порядка  $p_i$  для мартенсита сохранят такие же значения, как и в исходном аустените. Следовательно, установление ближнего порядка в аустените во время предварительной выдержки при  $T_1$  будет изменять свободную энергию и исходной, и образующейся фазы.

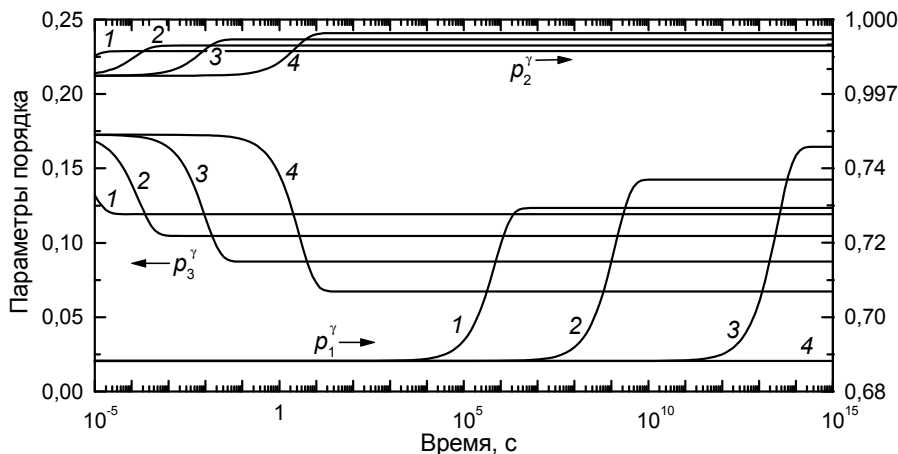


Рис. 2. Кинетика изменения параметров порядка в аустените сплава железа с 30 мас. % Ni и 0,1 мас. % C в процессе выдержки при температурах 773 (1), 673 (2) и 573 (3) и 473 (4) К

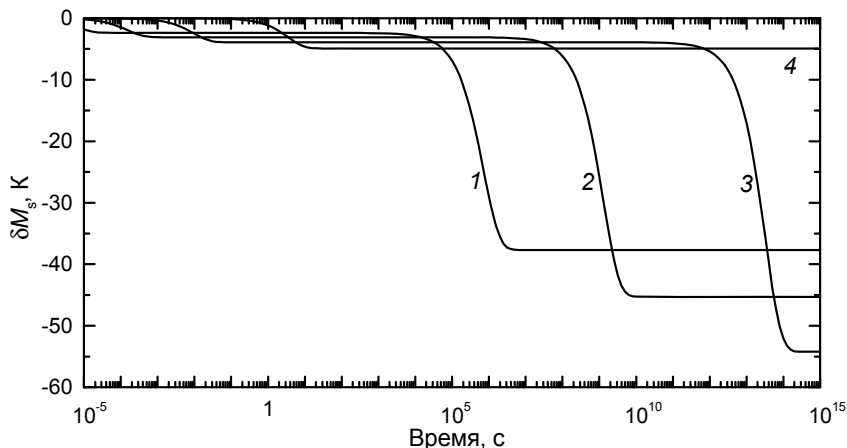


Рис. 3. Изменение мартенситной точки  $\delta M_s$  аустенита сплава железа с 30 мас. % Ni и 0,1 мас. % C в процессе выдержки при температурах 773 (1), 673 (2) и 573 (3) и 473 (4) К

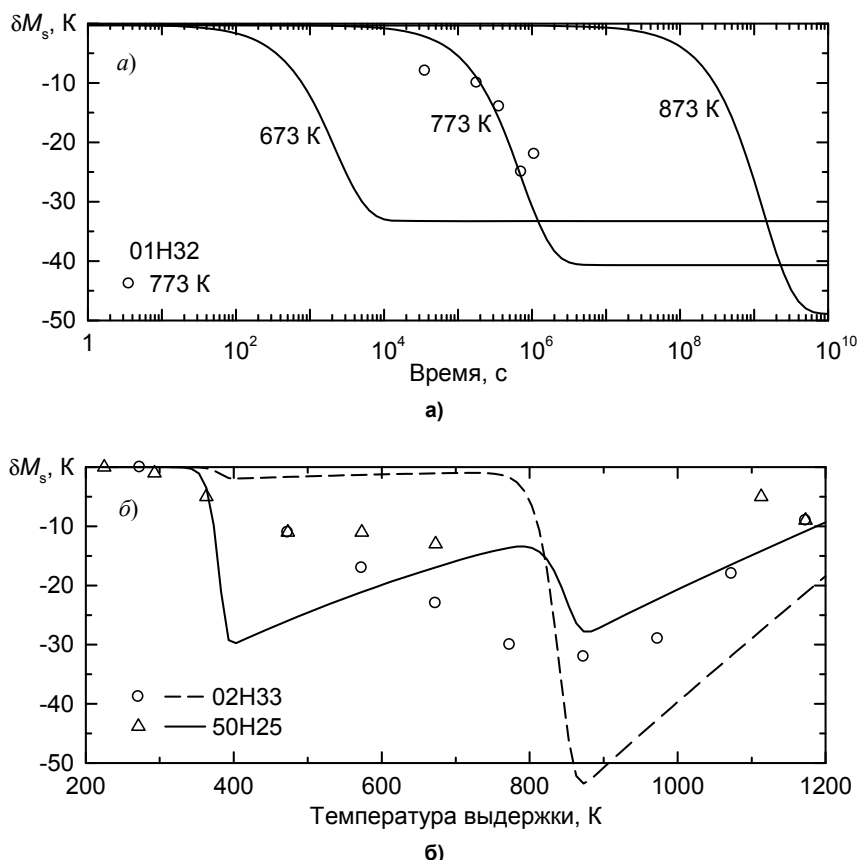


Рис. 4. Изменение мартенситной точки  $\delta M_s$  аустенита сплава 01H32 в зависимости от времени (а) и 02H33, 50H25 – от температуры (б) изотермической выдержки. Точки – экспериментальные данные [12–14]

При температуре мартенситной точки разность свободных энергий аустенита и мартенсита достигает некоторой критической величины  $\Delta F_s^{\gamma \rightarrow \alpha}$ , практически не зависящей от состава. Поэтому изменение разности свободных энергий фаз, обусловленное упорядочением, на величину

$$\begin{aligned} \delta \Delta F^{\gamma \rightarrow \alpha} = & F^{\gamma}(M_s, p_1, p_2, p_3) - \\ & - F^{\gamma}(M_s, p_1^0, p_2^0, p_3^0) - F^{\alpha}(M_s, p_1, p_2, p_3) + \\ & + F^{\alpha}(M_s, p_1^0, p_2^0, p_3^0), \end{aligned} \quad (8)$$

где  $p_i$  – значения параметров ближнего порядка, установившиеся к моменту окончания выдержки при  $T_1$ , а  $p_i^0$  – их равновесные значения при  $T_0$ , приведёт и к изменению мартенситной точки (по сравнению со случаем охлаждения от  $T_0$  до  $M_s$  без промежуточной выдержки при  $T_1$ ) на величину

$$\delta M_s = \frac{\delta \Delta F^{\gamma \rightarrow \alpha}}{\Delta S^{\gamma \rightarrow \alpha}(M_s)}, \quad (9)$$

где  $\Delta S^{\gamma \rightarrow \alpha}$  – разность энтропий  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фаз.

Результаты расчёта влияния температуры и длительности промежуточной изотермической выдержки на положение мартенситной точки приведены на рис. 3 для того же сплава 10H30. Видно, что в результате упорядочения мартенситная точка снижается, то есть происходит термическая стаби-

лизация аустенита. Снижение  $M_s$  достигает нескольких десятков градусов и происходит в два этапа, первый из которых обусловлен диффузией углерода, а второй – гораздо более медленной диффузией атомов замещения.

На рис. 4 приведено сравнение результатов расчёта смещения  $M_s$  с экспериментальными данными: в зависимости от времени изотермической выдержки для сплава 01H32 (исходная  $M_s = 221$  K) [12] и от температуры выдержки для сплавов 02H33 ( $M_s = 168$  K; время выдержки 3 ч) [13] и 50H25 ( $M_s = 225$  K; время выдержки 2 ч) [14]. Видно, что расчёт правильно предсказывает температурный интервал, в котором происходит стабилизация аустенита, в то время как величина снижения  $M_s$  отличается от экспериментальной, хотя и не очень сильно. Вероятно, как уже отмечалось выше, это обусловлено действием других факторов стабилизации аустенита.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

#### Литература

1. Ближнее упорядочение в бинарных сплавах железо–хром и железо–марганец и его влияние на мартенситное превращение / Д.А. Мирзаев,

К.Ю. Окишев, А.А. Мирзаев и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2008. – Вып. 10. – № 9 (109). – С. 25–30.

2. Ближнее упорядочение атомов и мартенситное превращение в сталях, легированных хромом / Д.А. Мирзаев, К.Ю. Окишев, А.С. Созыкина, А.А. Мирзаев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2008. – Вып. 11. – № 24 (124). – С. 32–38.

3. Ближнее упорядочение в твёрдых растворах железо–марганец–углерод / Д.А. Мирзаев, К.Ю. Окишев, А.С. Созыкина, А.А. Мирзаев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2009. – Вып. 13. – № 36 (169). – С. 46–50.

4. Штремель, М.А. Ближний порядок в тройных твёрдых растворах замещения–внедрения / М.А. Штремель, Ю.А. Крупин, Е.Б. Зарецкий // ФММ. – 1978. – Т. 46. – Вып. 5. – С. 984–993.

5. Смирнов, М.А. Основы термической обработки стали / М.А. Смирнов, В.М. Счастливцев, Л.Г. Журавлёв. – Екатеринбург: УрО РАН, 1999. – 496 с.

6. Kaufman, L. Calculation of the binary phase diagrams of iron, chromium, nickel and cobalt / L. Kaufman, H. Nesor // Z. Metallkunde. – 1973. – Bd. 64. – H. 4. – S. 255.

7. Мирзаев, Д.А. Термодинамика мартенситного превращения в сплавах Fe–C / Д.А. Мирзаев, В.М. Счастливцев, А.Г. Тайзетдинова // ФММ. – 1987. – Т. 63. – Вып. 5. – С. 943–950.

8. Thermodynamics of the fcc Fe–Ni–C and Ni–C alloys / T. Wada, H. Wada, J.F. Elliott, J. Chipman // Met. Trans. – 1971. – Vol. 2, no. 8. – P. 2199–2208.

9. MacEwan, J.R. / J.R. MacEwan, J.U. MacEwan, L. Yaffe // Canadian J. Chemistry. – 1959. – Vol. 37. – P. 1629.

10. Криштал, М.А. Механизм диффузии в железных сплавах / М.А. Криштал. – М.: Metallurgia, 1972. – 400 с.

11. Мирзаев, Д.А. Влияние ближнего упорядочения на положение мартенситных точек хромистых сталей / Д.А. Мирзаев, А.И. Баев, В.М. Счастливцев // Известия АН СССР. Металлы. – 1989. – № 4. – С. 109–113.

12. Влияние термической и радиационной обработки аустенита на мартенситное превращение в сплавах Fe–Ni / В.Н. Замбржицкий, О.П. Максимова, П.Л. Грузин и др. // ФММ. – 1980. – Т. 49. – Вып. 3. – С. 562–572.

13. Журавлёв, Л.Г. О влиянии дисперсных частиц на мартенситное превращение / Л.Г. Журавлёв, М.М. Штейнберг, Ю.Б. Пейсахов // Термическая обработка и физика металлов. – Свердловск: УПИ, 1978. – Вып. 4. – С. 30–34.

14. Лысак, Л.И. Влияние структурного состояния аустенита на характеристики магнитного превращения в никелевой стали / Л.И. Лысак, В.Е. Данильченко, В.А. Охрименко // Доклады АН СССР. – 1981. – Т. 257, № 6. – С. 1367–1369.

Поступила в редакцию 1 сентября 2011 г.