

БЛИЖНЕЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В БИНАРНЫХ СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗО-ХРОМ И ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЕЦ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ

Д.А. Мирзаев, К.Ю. Окишев, А.А. Мирзоев,
Д.В. Шабуров, В.Г. Валитов, А.С. Созыкина

В твердых растворах между атомами различных компонентов, например, железа и хрома, возникает неодинаковое химическое взаимодействие, вследствие чего может проявляться тенденция к притяжению, то есть преимущественному окружению атомов одного сорта атомами другого или, напротив, к отталкиванию атомов противоположного сорта, благодаря чему в ближайшем окружении находятся атомы одного типа с центральным атомом.

В квазихимическом приближении энергетическим критерием характера ближнего упорядочения является энергия смешения

$$\epsilon_1 = 2\epsilon_{\text{Fe-Cr}} - \epsilon_{\text{Fe-Fe}} - \epsilon_{\text{Cr-Cr}}, \quad (O)$$

где ϵ_{ij} – энергии парного взаимодействия атомов сорта i и j . Отрицательный знак энергии смешения ϵ_1 означает, что потенциальная энергия взаимодействия двух пар атомов Fe и Cr по модулю больше, чем пар Fe-Fe и Cr-Cr, составленных из этих же атомов. В таком случае атомы железа предпочтительно окружены атомами хрома, а атомы хрома, наоборот, атомами железа. Этому стремлению противостоит тенденция к хаотическому расположению атомов, обусловленная стремлением энтропии к максимуму. Равновесное состояние является, как известно, промежуточным между полным порядком и неупорядоченным распределением, то есть в сплаве возникает ближний порядок. Количественно его можно охарактеризовать различными выражениями. В данной статье используется введенный М.А. Штремелем [1] параметр

$$p_1 = p_{\text{Cr-Fe}} = \frac{N_{\text{Cr-Fe}}}{z_1 N \theta_{\text{Cr}}}, \quad (2)$$

представляющий отношение $N_{\text{Cr-Fe}}$ – числа соседних пар атомов Cr-Fe в данном сплаве к общему количеству пар, которые могут образовать $N_{\text{Cr}} = N \theta_{\text{Cr}}$ атомов хрома. Здесь N – общее количество атомов в растворе, а θ_{Cr} – доля атомов хрома.

В квазихимическом приближении довольно просто вычислить свободную энергию раствора и рассчитать ее минимум [1]. Для равновесной величины p_1^0 получается выражение

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

где

$$h_1 = \exp(\epsilon_1/kT) - 1, \quad (4)$$

k – постоянная Больцмана, а T – абсолютная температура. Необходимое для расчета значение энергии смешения можно определить на основе термодина-

мических данных о теплоте смешения компонентов регулярных растворов $\Delta H_{\text{см}} = A\theta_{\text{Cr}}(1 - \theta_{\text{Cr}})$, где

$$A = \frac{z_1}{2} N \epsilon_1, \quad (5)$$

причем $z_1 = 8$ для ОЦК-растворов и 12 для ГЦК.

Согласно [2], для α -растворов Fe-Cr

$$A^\alpha = 25104 - 11,715 \cdot T, \text{ Дж/моль}; \quad (6, a)$$

для γ -растворов, согласно новым данным из работы [3],

$$A^\gamma = -27600 + 42,04 \cdot T - 0,0177 \cdot T^2, \text{ Дж/моль}. \quad (6, b)$$

На рис. 1 показаны кривые изменения параметров ближнего порядка при повышении температуры для трех сплавов с концентрациями $\theta_{\text{Cr}} = 0,05; 0,10$ и $0,15$, в которых могут образовываться как γ -, так и α -фаза. Для концентраций $\theta_{\text{Cr}} = 0,25$ и $0,50$ расчеты проведены только для ОЦК-растворов.

Поведение параметра p_1 вблизи 0 К определяется знаком энергии ϵ_1 . Если $\epsilon_1 < 0$, как это имеет место для γ -растворов, то при $T \rightarrow 0$ величина $h_1 \rightarrow -1$, и тогда $\lim_{T \rightarrow 0} p_1^0 = 1$. В случае же $\epsilon_1 > 0$, как в α -растворах, при $T \rightarrow 0$ параметр $h_1 \rightarrow \infty$, и тогда, используя правило Лопиталья, найдем $\lim_{T \rightarrow 0} p_1^0 = 0$. Именно по этой причине графики на рис. 1, а исходят из нуля, а на рис. 1, б – из единицы. Соответственно, при повышении температуры параметр порядка в γ -фазе уменьшается (так как уменьшается количество пар Cr-Fe), а в α -фазе возрастает (так как увеличивается число пар Fe-Cr). Влияние концентрации хрома на p_1^0 отчетливо заметно из рис. 1. Отметим, что для полностью неупорядоченного раствора $p_1 = 1 - \theta_{\text{Cr}}$, как это следует из выражения (1).

Обратимся теперь к кинетике ближнего упорядочения. До этого мы рассматривали температурные зависимости параметра ближнего порядка, предполагая, что при нагреве или охлаждении до каждой температуры производится бесконечно длинная выдержка. В действительности длительность выдержки всегда конечна. Допустим, что произвольный сплав был нагрет до температуры $T_0 = 950^\circ\text{C} = 1223 \text{ K}$, а затем мгновенно переохлажден до более низкой температуры T и выдержан конечное время t . Изменение параметра порядка в ходе выдержки [1] описывается выражением

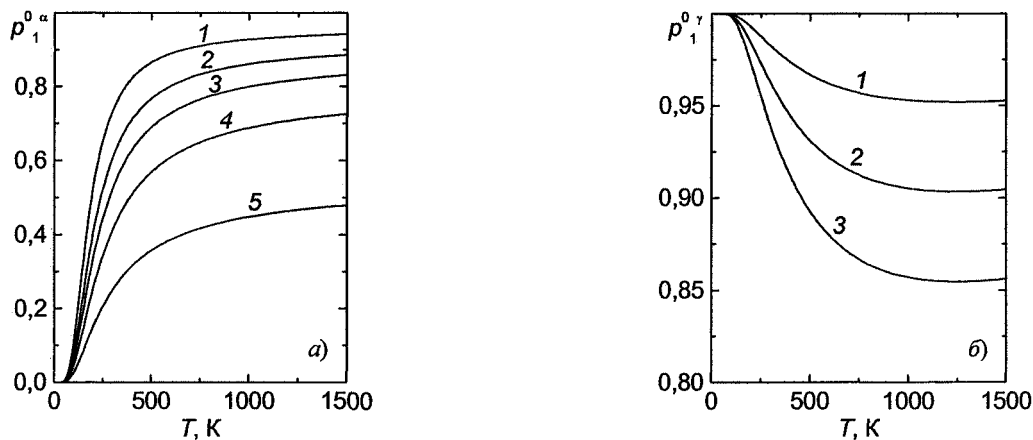


Рис. 1. Влияние температуры на ближний порядок в расположении атомов железа и хрома в α -фазе (а) и γ -фазе (б) сплавов с концентрацией хрома: 1 – 0,05; 2 – 0,10; 3 – 0,15; 4 – 0,25; 5 – 0,50

$$p_1(T, \tau) = p_1^0(T) + (p_1^0(T_0) - p_1^0(T)) \cdot \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_{01}}\right), \quad (7)$$

из которого следует, что при $\tau = 0$ параметр $p_1(T, 0) = p_1^0(T_0)$, то есть сплав имеет в начальный момент выдержки такое же значение параметра порядка, что и при исходной высокой температуре. Но по мере роста длительности выдержки значение $p_1(T, \tau)$ приближается к равновесному значению при данной температуре $p_1^0(T, \tau)$. В формуле (7) τ_{01} – период релаксации ближнего порядка при температуре T :

$$\tau_{01} = 6\beta_1^2 / \bar{D}_{Cr} M, \quad (8)$$

где β_1 – межатомное расстояние в данной решетке, а M – довольно сложная степенная функция концентраций и энергий взаимодействия; аналитическое выражение для M приведено в [1]. Коэффициент взаимной диффузии \bar{D}_{Cr} мы принимали в соответствии с данными [4]:

$$\bar{D}_{Cr}^{\gamma} = 6,27 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(-252300/RT); \quad (9, a)$$

$$\bar{D}_{Cr}^{\alpha} = 2,40 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(-239800/RT), \text{ м}^2/\text{с}, \quad (9, б)$$

где R – универсальная газовая постоянная (в Дж/моль).

Кинетика изменения параметра порядка для сплава с $\theta_{Cr} = 0,10$ при переохлаждениях в γ -области показана на рис. 2, а, а на рис. 2, б пред-

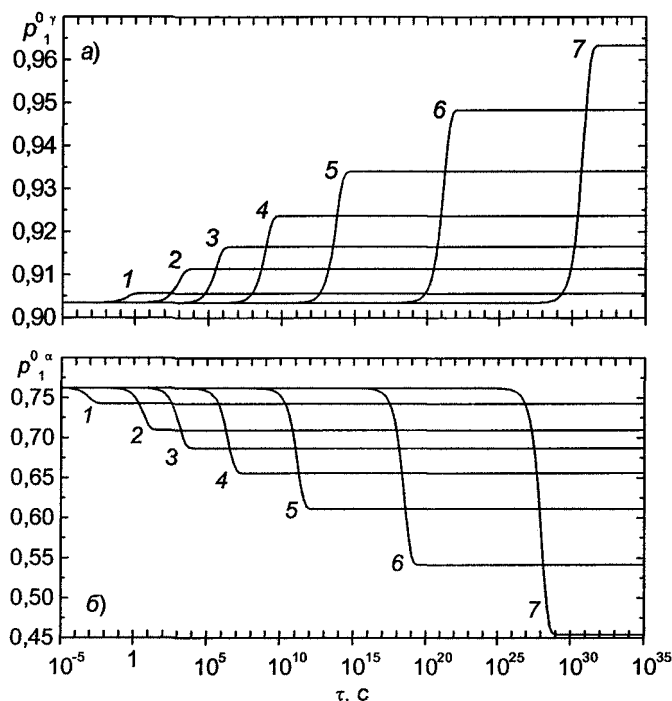


Рис. 2. Кинетика изменения параметра ближнего порядка в γ -фазе сплава с $w_{Cr} = 0,10$ (а) и в α -фазе сплава с $w_{Cr} = 0,20$ (б) при переохлаждении от $T_0 = 1223$ К до температуры T и дальнейшей выдержке. Значения температуры T : 1 – 973; 2 – 773; 3 – 673; 4 – 573; 5 – 473; 6 – 373; 7 – 293 К

ставлена аналогичная кинетика для сплава с $\theta_{Cr} = 0,20$ после переохлаждения и выдержек в α -состоянии. Температура, до которой переохлаждается, а затем выдерживается образец, очень существенно влияет на кинетику изменения ближнего порядка: чем ниже температура, тем позднее начинается заметное изменение ближнего порядка. Фактически кривые как бы параллельно смещены друг относительно друга, хотя с понижением температуры растет и полное изменение p_1 . При температуре 600 К изменение ближнего порядка в аустените начинается через 10^6 с, а заканчивается через 10^8 с. Совершенно ясно, что такие времена в экспериментах реализовать нельзя – разумное время выдержки не может превосходить $10 \dots 20$ ч, то есть $10^4 \dots 10^5$ с. Поэтому можно считать, что ниже 600 К ближний порядок в аустените «замораживается». Но уже при температурах выше 700 К изменение параметра проявляется за физически реальное время. Например, при 700 К изменение параметра начинается через 10^3 с, а заканчивается через 10^5 с. При 800 К начало изменения соответствует 10 с, а конец – 10^3 с. При 1000 К ближний порядок меняется практически мгновенно.

Параметр p_1 для α -фазы не возрастает, а уменьшается с увеличением времени выдержки, но это изменение происходит существенно быстрее, поскольку коэффициент диффузии хрома в α -фазе много больше, чем аналогичный коэффициент для γ -фазы. Например, при выдержке 600 К интервал изменения параметра ближнего порядка от 10^3 до 10^6 с, тогда как в γ -фазе от 10^6 до 10^8 с. При более высоких температурах изменение ближнего порядка происходит еще быстрее. В частности, при 750 К, которая соответствует 475°C , ближний порядок устанавливается за $1 \dots 100$ с. Следовательно, охрупчивание, которое интенсивно развивается в высокохромистых сталях при этих температурах, не лимитируется установлением ближнего порядка. Здесь, по-видимому, главную роль играет сам процесс распада α -фазы на α' и α'' , обогащенную и обедненную хромом.

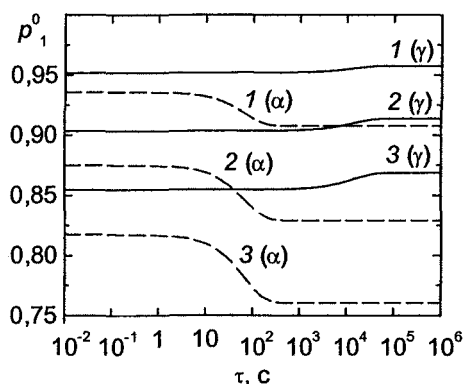


Рис. 3. Влияние концентрации хрома на кинетику ближнего упорядочения при 723 К в γ - и α -состояниях. Концентрации (θ_{Cr}): 1 – 0,05; 2 – 0,10; 3 – 0,15

Влияние содержания хрома на кинетику ближнего упорядочения иллюстрирует рис. 3, на

котором представлено изменение p_1 при выдержке при 750 К у сплавов, содержащих 5, 10 и 15 ат. % Cr в γ - и α -состояниях. При этом формальном рассмотрении мы игнорируем возможность фазовых превращений.

Уже отмечено, что в первый миг после переохлаждения параметр p_1 имеет то же значение, что и при высокой температуре. В ходе выдержки значение p_1 у γ -фазы постепенно приближается к равновесному значению для данной температуры. Очевидно, что это изменение p_1 сопровождается уменьшением свободной энергии:

$$\Delta F^\gamma = -\frac{z_1^\gamma N}{2} \theta_{Cr} \varepsilon_1^\gamma (p_1^{\gamma 0}(T_0) - p_1^\gamma(T, \tau)) - RT(L_1^\gamma(p_1^\gamma(T, \tau)) - L_1^\gamma(p_1^{\gamma 0}(T_0))); \quad (10, a)$$

$$\Delta F^\alpha = -\frac{z_1^\alpha N}{3} \theta_{Cr} \varepsilon_1^\alpha (p_1^{\alpha 0}(T_0) - p_1^\alpha(T, \tau)) - RT(L_1^\alpha(p_1^\alpha(T, \tau)) - L_1^\alpha(p_1^{\alpha 0}(T_0))), \quad (10, б)$$

где

$$L_1(p_1) = (1 - \theta_{Cr}) \cdot \ln \frac{1 - \theta_{Cr}(1 + p_1)}{(1 - \theta_{Cr})^2} + \theta_{Cr} \cdot \ln \frac{1 - p_1}{1 - \theta_{Cr}} - \theta_{Cr} \cdot p_1 \cdot \ln \frac{(1 - \theta_{Cr}(1 + p_1))(1 - p_1)}{\theta_{Cr} p_1^2}$$

Важно обратить внимание на то, что в ходе приближения к равновесию параметр p_1 в γ -фазе возрастает, тогда как в α -фазе он уменьшается.

Теперь предположим, что высокотемпературная γ -фаза подвергается закалке на мартенсит, но в процессе охлаждения делается промежуточная выдержка при температуре T_1 выше мартенситной точки M_s , после чего охлаждение продолжается. Поскольку аустенит \rightarrow мартенситное превращение бездиффузионное, то ближний порядок γ -фазы передается α -фазе, и в последней создается не свойственный ей характер ближнего упорядочения.

Проанализируем более подробно изменение параметра ближнего порядка в ходе перестройки решетки $\gamma \rightarrow \alpha$, определяемой деформацией Бейна. Атом железа в γ -фазе имеет $z_1^\gamma = 12$ соседей в первой координационной сфере; после $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода число ближайших соседей уменьшается до $z_1^\alpha = 8$. Поэтому если число пар Cr-Fe до перестройки было N_{Cr-Fe}^γ , то после перестройки число таких пар составит $N_{Cr-Fe}^\alpha = (z_1^\alpha / z_1^\gamma) N_{Cr-Fe}^\gamma$. Подставив такое значение N_{Cr-Fe}^α в уравнение (2), легко увидеть, что $p_1^\gamma = p_1^\alpha$. Отметим, что функции L_1^γ и L_1^α также оказываются равными. В результате выдержки над M_s свободная энергия для α -фазы возрастает, а для γ -фазы уменьшается, так что пересечение кривых свободной энергии обеих фаз произойдет при более низкой температуре. Иными словами, промежуточная выдержка при температуре T_1 должна

привести к снижению мартенситной точки M_s на величину

$$\Delta M_s = -\frac{\delta F^{\gamma-\alpha}(M_s)}{\Delta S^{\gamma-\alpha}(M_s)}, \quad (12)$$

где $\delta F^{\gamma-\alpha} = \Delta F^{\gamma} - \Delta F^{\alpha}$ – изменение свободной энергии при $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении, обусловленное изменением ближнего порядка в ходе выдержки. На основании формул (10, а) и (10, б) находим

$$\delta F^{\gamma-\alpha}(M_s) = (p_1^{0\gamma}(T_0) - p_1^{\gamma}(T_1, \tau)) \theta_{Cr} (A^{\gamma}(M_s) - A^{\alpha}(M_s)). \quad (13)$$

Необходимые для расчетов данные для разности энтропий γ - и α -фаз взяты из работы [2]:

$$\Delta S^{\gamma-\alpha} = (1 - \theta_{Cr}) \Delta S_{Fe}^{\gamma-\alpha} - \theta_{Cr} (1 - \theta_{Cr}) (53,755 - 0,0354T) + (38,42 - 0,0272T) \theta_{Cr}. \quad (14)$$

Разность энтропий γ - и α -фаз чистого железа $\Delta S_{Fe}^{\gamma-\alpha}$ протабулирована в [5].

Смещение мартенситной точки согласно формуле (12) с учетом (13) и (14) в зависимости от температуры и времени промежуточной выдержки в процессе охлаждения, показано на рис. 4. При построении рис. 4 мы формально как бы перемещали мартенситную точку сплава; на самом деле для сплава с 10 ат.% Cr она равна 465 °C (738 K)

[6]; однако снижение M_s можно осуществить добавлением марганца или никеля. Отметим, что по мере понижения температуры выдержки эффект, создаваемый ближним порядком, усиливается.

Сплавы Fe–Mn, которые также являются основой многочисленных сплавов, в термодинамическом отношении похожи на сплавы Fe–Cr. У них энергия смещения в ОЦК-состоянии положительна, а в ГЦК – отрицательна [7, 8]:

$$A^{\alpha} = 23700 - 22,36 \cdot T, \text{ Дж/моль}; \quad (15, \text{а})$$

$$A^{\gamma} = -15000 + 7,3 \cdot T, \text{ Дж/моль}. \quad (15, \text{б})$$

Поэтому интересно сравнить кинетику ближнего упорядочения в этих двух системах. На рис. 5 приведены расчетные температурные зависимости равновесных параметров ближнего порядка для сплавов Fe–Mn с различным содержанием марганца в α - и γ -состояниях.

Кинетика ближнего упорядочения проанализирована для нескольких составов на рис. 6 и 7. При этом использованы следующие значения коэффициентов взаимной диффузии $\Delta S^{\gamma-\alpha}$:

$$\tilde{D}_{Mn}^{\alpha} = 7,6 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-224400/RT) \quad [9]; \quad (16, \text{а})$$

$$\tilde{D}_{Mn}^{\gamma} = (1,24 - 2 \cdot \theta_{Mn}) \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-(264500 - 75000 \cdot \theta_{Mn})/RT) \quad [10]. \quad (16, \text{б})$$

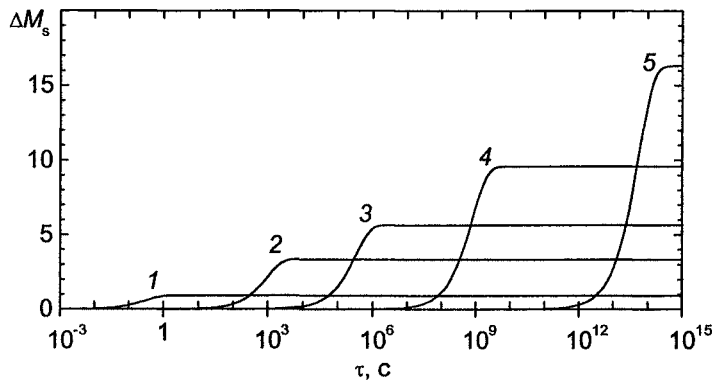


Рис. 4. Снижение мартенситной точки сплава Fe–10 ат.% Cr в зависимости от времени выдержки над мартенситной точкой при температурах: 1 – 973; 2 – 773; 3 – 673; 4 – 573; 5 – 473 K

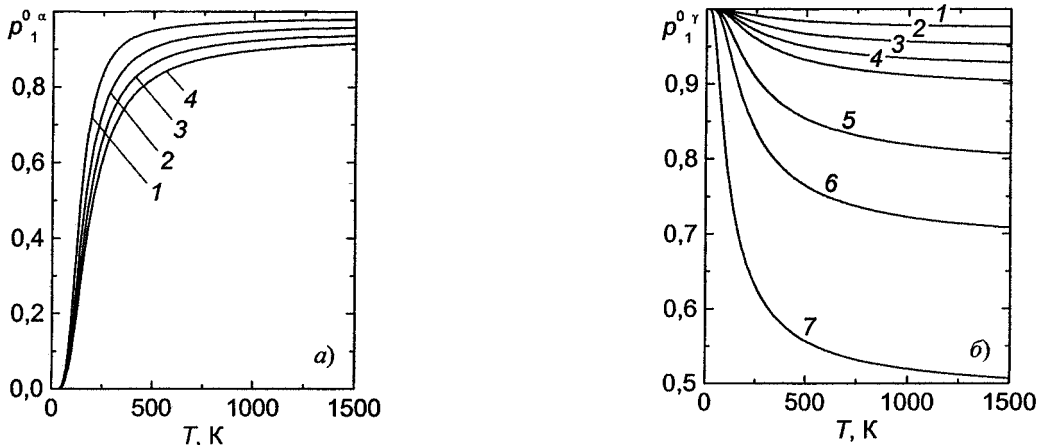


Рис. 5. Влияние температуры на ближний порядок в расположении атомов железа и марганца в α -фазе (а) и γ -фазе (б) сплавов с концентрацией марганца: 1 – 0,025; 2 – 0,05; 3 – 0,075; 4 – 0,10; 5 – 0,20; 6 – 0,30; 7 – 0,50

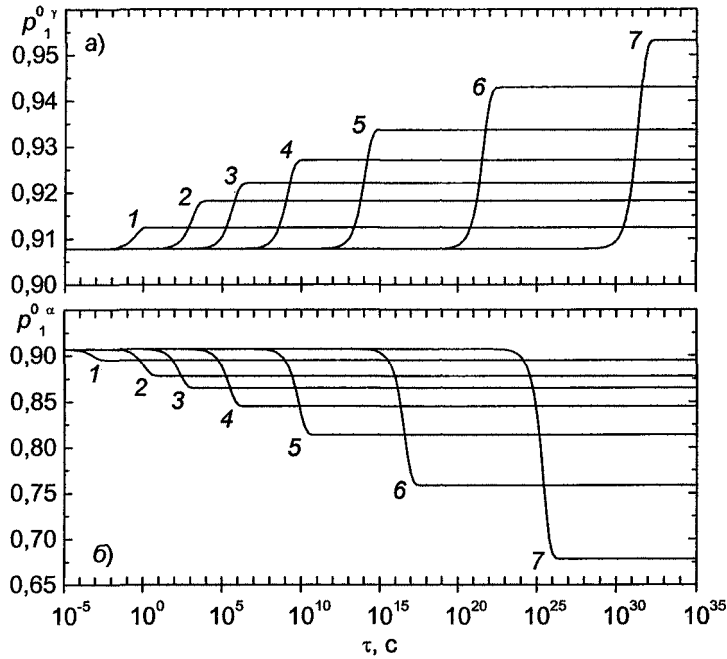


Рис. 6. Кинетика изменения параметра ближнего порядка в γ - (а) и α -фазе (б) сплава с $\theta_{Mn} = 0,10$ при переохлаждении от $T_0 = 1223$ К до температуры T и дальнейшей выдержке. Значения температуры T : 1 – 973; 2 – 773; 3 – 673; 4 – 573; 5 – 473; 6 – 373; 7 – 293 К

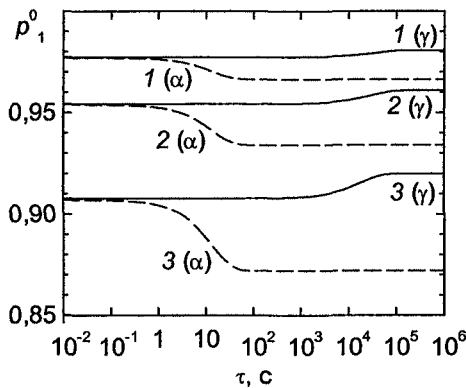


Рис. 7. Влияние концентрации марганца на кинетику ближнего упорядочения при 723 К в γ - и α -состояниях. Концентрации (θ_{Mn}): 1 – 0,025; 2 – 0,05; 3 – 0,10

Наконец, на рис. 8 представлено смещение мартенситной точки сплава Fe-10 % Mn (лежащей при 205 °С, то есть 478 К [11]) в зависимости от времени промежуточной выдержки при различных температурах.

Выводы

1. В равновесном состоянии сплавы Fe-Cr и Fe-Mn характеризуются ближним упорядочением атомов, которое у ОЦК-растворов имеет характер расслоения, а у ГЦК - упорядочения.

2. С понижением температуры степень ближнего порядка увеличивается, но одновременно резко возрастает длительность установления порядка. В итоге ниже 700 К ближний порядок оказывается замороженным.

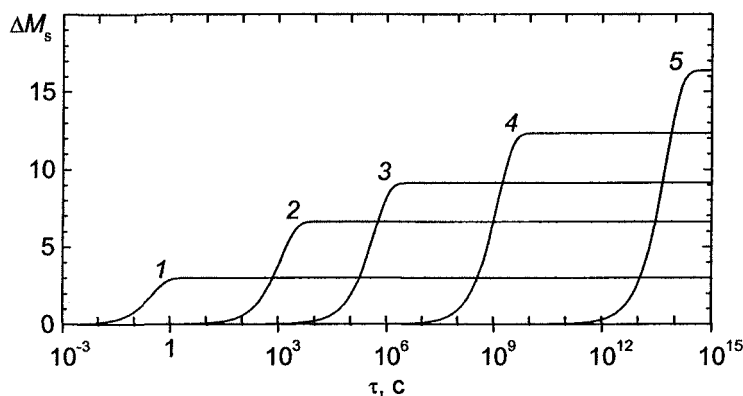


Рис. 8. Снижение мартенситной точки сплава Fe-10 ат.% Mn в зависимости от времени выдержки над мартенситной точкой при температурах: 1 – 973; 2 – 773; 3 – 673; 4 – 573; 5 – 478 К

3. Появление ближнего порядка в аустените приводит к снижению мартенситной точки, так как мартенсит вследствие бездиффузионной сдвиговой перестройки решетки наследует нехарактерный для ОЦК-растворов ближний порядок.

Работа поддержана грантами РФФИ 07-03-96021, НШ-5965.2006.3 и грантом Президента РФ МК-3549.2007.8.

Литература

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

2. Kirchner, G. The Distribution of Chromium Between Ferrite and Austenite and the Thermodynamics of α/γ Equilibrium in the Fe-Cr and Fe-Mn System / G. Kirchner, T. Nishizawa, B. Uhrenius // Met. Trans. — 1973. - V.4, №1, P. 167-172.

3. Мирзоев, А.А. Расчет параметров стабильности ГЦК-растворов Fe—Cr с использованием результатов первопринципного моделирования / А.А. Мирзоев, М.М. Ялалов, Д.А. Мирзаев // ФММ. — 2007. - Т. 103, №1.-С. 86-90.

4. P.J. Alberry, P.J. Inter diffusion of Cr, Mo and W in Iron / P.J. Alberry, C.W. Haworth // Metal Science. -1974. - V. 8. -P. 407-412.

5. Могутное, Б.М. Термодинамика железоуглеродистых сплавов / Б.М. Могутное, И.А. Томилин, Л.А. Шварцман. — М.: Металлургия, 1972. — 328 с.

6. Гамма-альфа превращение в низкоуглеродистых сплавах Fe-Cr / Д.А. Мирзаев, СЕ. Карзунов, В.М. Счастливец и др. // ФММ. - 1986. - Т. 61.-Вып. 2.-С. 331-338.

7. Лесник, А.Г. Модели межатомного взаимодействия в статистической теории сплавов / А.Г. Лесник. -М.: Физматгиз, 1962. - С. 43.

8. Hillert, M. Gibbs Energy of Solid Solutions of C, Cr, Mn, Mo and Ni in Fe / M. Hillert, M. Waldenstrom // Scand. J. of Metallurgy. — 1977. — V. 6.-P. 211.

9. Kirkaldy, J.S. Diffusion of Manganese in Paramagnetic BCC Iron / J.S. Kirkaldy, P.N. Smith, R.C. Sharma // Met. Trans. - 1973. - V. 4, № 2. - P. 624-625.

10. Нохара, К. Самодиффузия и взаимная диффузия в α -твердых растворах системы железо-марганец / К. Нохара, К. Хирано // Нихон киндзоку гаккайси. - 1973. - Т. 37, №1.-С. 51-61.

11. Штейнберг, М.М. Гамма-альфа превращение при охлаждении сплавов железо-марганец / М.М. Штейнберг, Д.А. Мирзаев, Т.Н. Пономарева // ФММ. -1977. - Т. 43. -Вып. 1. - С. 166-172.