

БЛИЖНЕЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В ТВЁРДЫХ РАСТВОРАХ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЕЦ-УГЛЕРОД

Д.А. Мирзаев, К.Ю. Окишев, А. С. Созыкина, А. А. Мирзоев

SHORT-RANGE ORDERING IN IRON-MANGANESE-CARBON SOLID SOLUTIONS

D.A. Mirzayev, K. Yu. Okishev, A.S. Sozykina, A.A. Mirzoev

Рассчитаны равновесные параметры ближнего порядка в аустените сплавов Fe-Mn-C и кинетика их изменения при изотермической выдержке. Проанализировано влияние ближнего упорядочения на свободные энергии аустенита и мартенсита и на положение мартенситной точки.

Ключевые слова: сплавы Fe-Mn-C, ближний порядок, кинетика, стабилизация аустенита.

Equilibrium values of short-range order parameters and kinetics of their change on holding at a constant temperature have been calculated for the austenite of Fe-Mn-C alloys. Effect of short-range ordering on free energies of austenite and martensite, and thus on martensitic point, has been analyzed.

Keywords: Fe-Mn-C alloys, short-range order, kinetics, stabilization of austenite.

В работе [1] были рассмотрены ближний порядок в сплавах Fe-Cr-C и кинетика упорядочения при изотермической выдержке, а также влияние упорядочения на последующее мартенситное превращение. Было показано, что выдержка над мартенситной точкой M_s приводит к снижению последней на несколько десятков градусов, что согласуется с имеющимися экспериментальными данными. В данной работе мы попытаемся провести аналогичный анализ для сплавов системы Fe-Mn-C. Как и в [1], в основу расчётов будет положена теория процессов ближнего упорядочения М.А. Штремеля с соавторами [2].

Параметрами ближнего порядка в тройном растворе замещения-внедрения являются величины [2]:

$$P_1 = P_{\text{Mn-Fe}} = \frac{N_{\text{Mn-Fe}}}{z_1 N \theta_{\text{Mn}}}; \quad P_2 = P_{\text{C-o}} = \frac{N_{\text{C-o}}}{z_2 N_2 \theta_{\text{C}}};$$

$$P_3 = P_{\text{C-Mn}} = \frac{N_{\text{C-Mn}}}{z_3 N_2 \theta_{\text{C}}}, \quad (1)$$

где $N_{\text{Mn-Fe}}$, $N_{\text{C-o}}$ и $N_{\text{C-Mn}}$ – число пар атом марганца-атом железа, атом углерода-незаполненная октаэдрическая пора и атом углерода-атом марганца; 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 пору. Через θ обозначены атомные доли в подрешётке, связанные с обычными атомными долями x соотношениями $\theta_i = x_i / (1 - x_C)$; очевидно, что

$$\theta_{\text{Fe}} + \theta_{\text{Cr}} = \theta_{\text{C}} + \theta_{\text{o}} = 1.$$

В квазихимическом приближении характери-

стиками межатомных взаимодействий являются $\varepsilon_1 = 2\varepsilon_{\text{Fe-Mn}} - \varepsilon_{\text{Fe-Fe}} - \varepsilon_{\text{Mn-Mn}}$; $\varepsilon_2 = \varepsilon_{\text{C-C}}$ и $\varepsilon_3 = \varepsilon_{\text{Mn-C}} - \varepsilon_{\text{Fe-C}}$. Для сплавов Fe-Mn-C с ГЦК-решёткой $\varepsilon_1^\gamma = -2500 + 1,217T$ [3] и $\varepsilon_2^\gamma = 8484$ [4]; для ОЦК-растворов $\varepsilon_1^\alpha = 5925 - 5,59T$ [5] и $\varepsilon_2^\alpha = -33\,000$ [4], Дж/моль. Энергии ε_1 и ε_2 имеют разный знак, как и в системе Fe-Cr-C, причём ε_1^α меняет его около 1060 К.

Энергия ε_3^α была оценена в [6] методом измерения термо-э.д.с. и внутреннего трения как $-0,35$ эВ, то есть $-33\,770$ Дж/моль. Для γ -твёрдых растворов в работе [7] авторы определяли число атомов железа с различным ближайшим окружением методом ЯГР, а затем методом Монте-Карло находили значения энергий взаимодействия с первыми и вторыми ближайшими соседями, обеспечивающие такое же соотношение чисел пар атомов. Минимальное (по модулю) значение ε_3^γ получилось равным -26 кДж/моль, если температуру «замораживания» ближнего порядка принимать равной 600 К [7].

Равновесные значения параметров порядка p_i^0 равны [2]

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

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

$$p_3^0 = \frac{-(1+(1-\theta_{Mn}-\theta_C)h_3)}{2\theta_C h_3} + \frac{\sqrt{(1+(1-\theta_{Mn}-\theta_C)h_3)^2 + 4\theta_{Mn}\theta_C h_3}}{2\theta_C h_3}, \quad (4)$$

где $h_i = \exp(\epsilon_i/RT) - 1$. Рассчитанные значения p_i^0 при разных температурах показаны на рис. 1. Характер изменения ближнего порядка аналогичен сплавам Fe–Cr–C [1], что обусловлено одинаковым (по знаку энергий ϵ_i) характером взаимодействия атомов для этих сплавов: притяжение атомов Fe–Mn (Fe–Cr) в γ -фазе и отталкивание в α -фазе. Следует отметить, что, поскольку марганец расширяет γ -область железа, то α -фаза в виде феррита или мартенсита может существовать лишь при относительно низких температурах.

Кинетика установления ближнего порядка в процессе выдержки при некоторой температуре T_1 после резкого переохлаждения от более высокой температуры T_0 описывается выражениями [2]:

$$p_1(T_1, \tau) = p_1^0(T_1) + (p_1^0(T_0) - p_1^0(T_1)) \cdot \exp(-\tau/\tau_{01}); \quad (5)$$

$$p_2(T_1, \tau) = p_2^0(T_1) + (p_2^0(T_0) - p_2^0(T_1)) \cdot \exp(-\tau/\tau_{02}); \quad (6)$$

$$p_3(T_1, \tau) = p_3^0(T_1) + (p_3^0(T_0) - p_3^0(T_1)) \cdot \exp(-\tau/\tau_{03}), \quad (7)$$

где τ – время выдержки, а τ_{01} , τ_{02} и τ_{03} – характерные времена упорядочения в различных подсистемах:

$$\tau_{01} = \frac{6\beta_1^2}{\tilde{D}_{Mn}M_1}; \quad \tau_{02} = \frac{6\beta_2^2}{D_C M_2};$$

$$\tau_{03} = \frac{6\beta_2^2}{(z_1/z_3)D_C M_3}; \quad (8)$$

где β_1 и β_2 – межатомные расстояния в подрешётках замещения и внедрения (для аустенита $\beta_1 = \beta_2 = 2,58 \cdot 10^{-10}$ м); \tilde{D}_{Mn} – коэффициент диффузии в подсистеме замещения; D_C – коэффициент диффузии углерода, а M_1 , M_2 и M_3 – довольно сложные степенные функции концентраций и энергий взаимодействия, аналитические выражения для которых приведены в [2]. Результаты расчётов временных зависимостей параметров порядка приведены на рис. 2; при этом коэффициенты диффузии в аустените были приняты равными:

$$\tilde{D}_{Mn}^\gamma = (1,24 - 2\theta_{Mn})10^{-5} \times \exp(-(264500 - 75000\theta_{Mn})/RT), \text{ м}^2/\text{с} [8]; \quad (9, \text{ а})$$

$$D_C^\gamma = (6 + 700w_C)10^{-6} \times \exp(-133900/RT), \text{ м}^2/\text{с} [9], \quad (9, \text{ б})$$

где w_C – концентрация углерода в массовых долях.

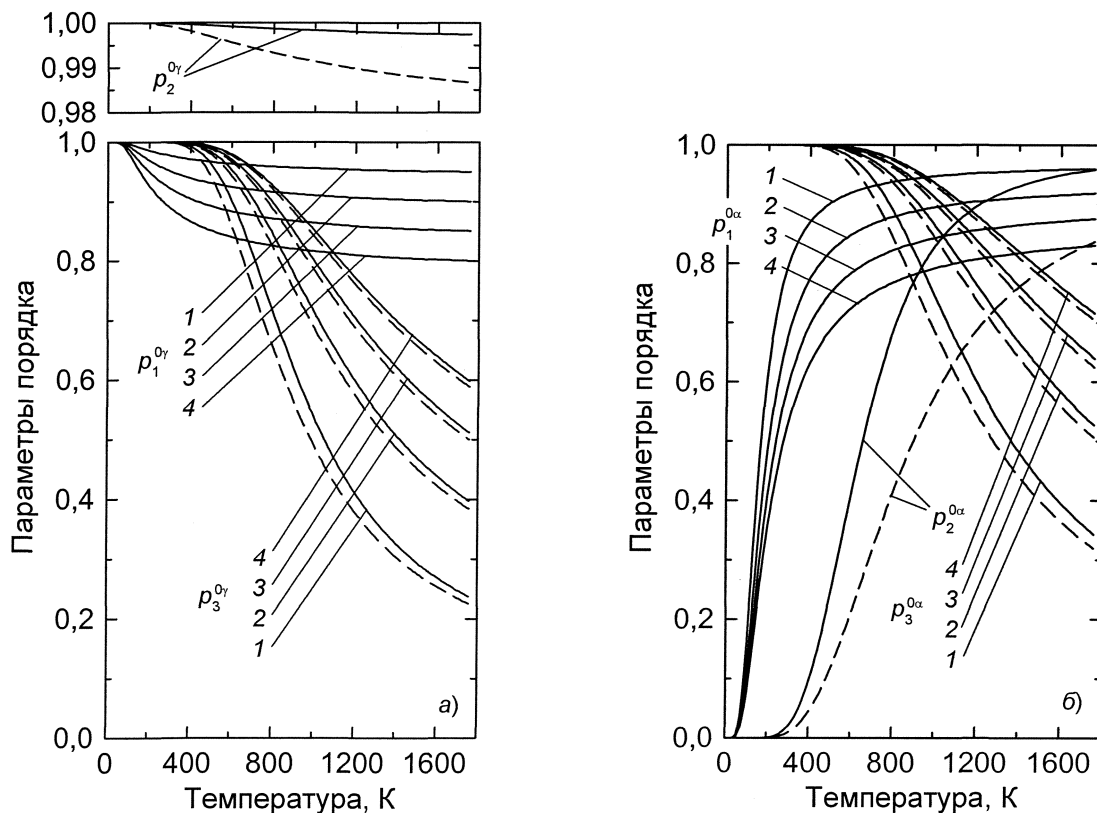


Рис. 1. Температурные зависимости равновесных параметров ближнего порядка для γ - (а) и α - (б) твёрдых растворов системы железо–марганец–углерод при концентрациях марганца: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20 мас. %. Сплошные и пунктирные линии – для концентрации углерода 0,1 и 0,5 мас. % соответственно

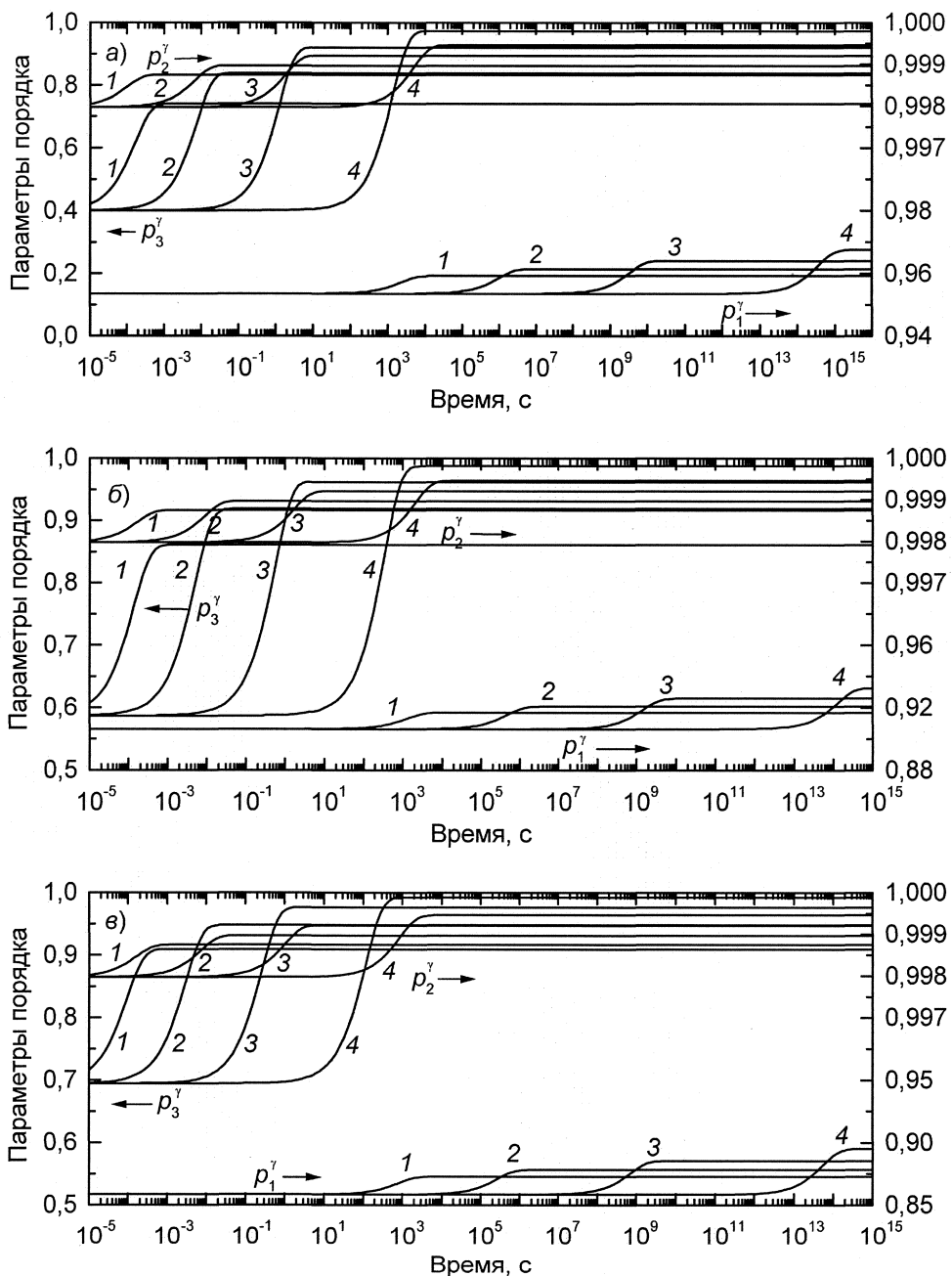


Рис. 2. Кинетика изменения параметров порядка в аустените сплавов железа с 5 (а), 10 (б) и 15 мас. % Mn (в), содержащих 0,1 % С, в процессе выдержки при температурах 773 (1), 673 (2), 573 (3) и 473 К (4)

Установление ближнего порядка приводит к уменьшению свободной энергии аустенита. За время выдержки τ это изменение составит

$$\Delta F^\gamma(T_1, \tau) = F^\gamma(T_1, p_1(T_1, \tau), p_2(T_1, \tau), p_3(T_1, \tau)) - F^\gamma(T_1, p_1^0(T_0), p_2^0(T_0), p_3^0(T_0)). \quad (10)$$

Рассчитать зависимость свободной энергии аустенита от параметров ближнего порядка можно методами статистической термодинамики [10]. В итоге получается следующее выражение:

$$F^\gamma(T, p_1, p_2, p_3) = \frac{z_1 \theta_{Cr} \varepsilon_1^\gamma}{2(1 + \theta_C)} p_1 + \frac{z_2 \theta_C \varepsilon_2^\gamma}{2(1 + \theta_C)} p_2 - \frac{z_3 \theta_C \varepsilon_3^\gamma}{1 + \theta_C} (1 - p_3) - RT \cdot (L_1(p_1) + L_2(p_2) + L_3(p_3)); \quad (11)$$

вид функций $L_i(p_i)$ приведён в [1, 10].

Если после изотермической выдержки при температуре T_1 аустенит охлаждается до мартенситной точки M_s , то он будет испытывать мартенситное превращение. В силу кооперативного ха-

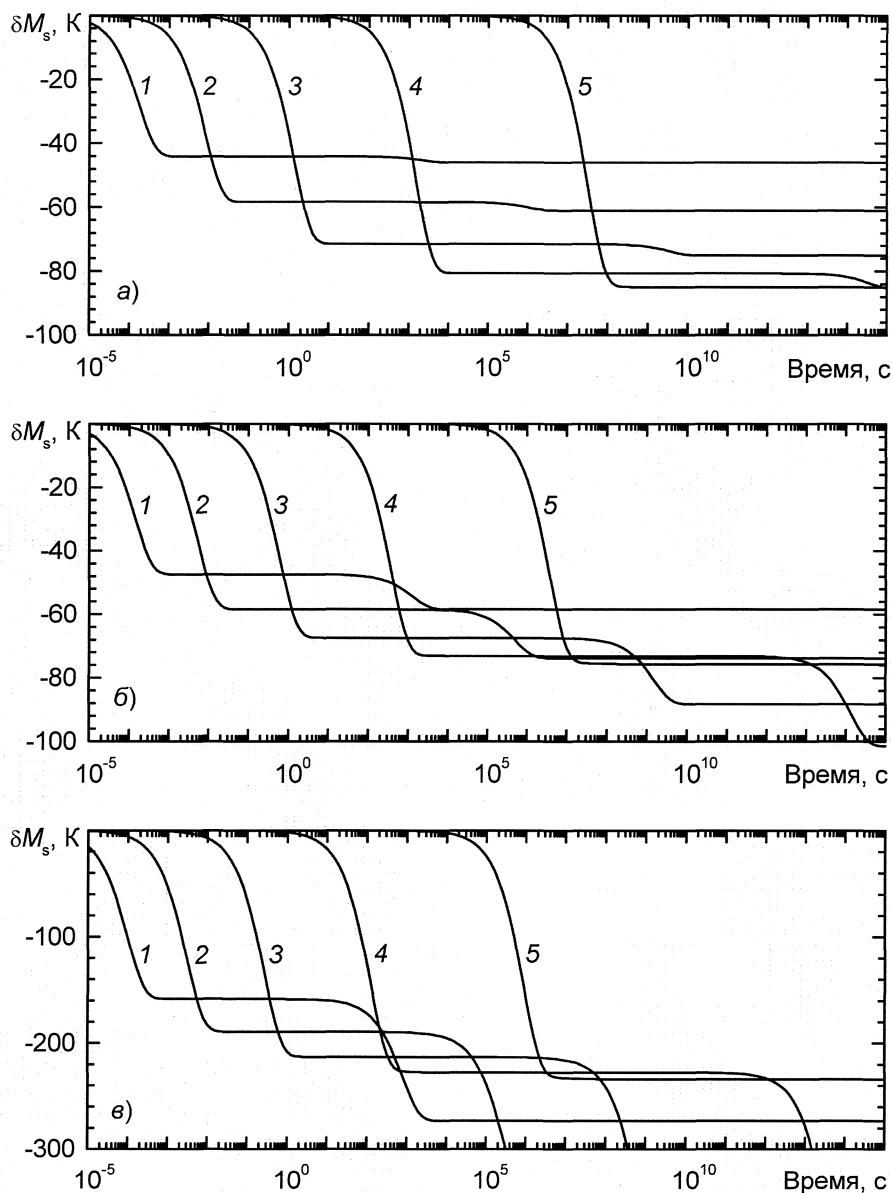


Рис. 3. Изменение мартенситной точки δM_s аустенита сплавов железа с 5 (а), 10 (б) и 15 мас. % Mn (в) в процессе выдержки при температурах 773 (1), 673 (2), 573 (3), 473 (4) и 373 К (5)

рактера мартенситного превращения параметры ближнего порядка для мартенсита сохраняют такие же значения, как и в исходном аустените:

$$p_1^\gamma = p_1^\alpha; p_2^\gamma = p_2^\alpha; p_3^\gamma = p_3^\alpha. \quad (12)$$

Следовательно, установление ближнего порядка в аустените в процессе изотермической выдержки будет изменять свободную энергию обеих фаз.

Положение мартенситной точки определяется той температурой, при которой 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

$$\delta \Delta F^{\gamma \rightarrow \alpha} = F^\gamma(M_s, p_1, p_2, p_3) -$$

$$-F^\gamma(M_s, p_1^0, p_2^0, p_3^0) - F^\alpha(M_s, p_1, p_2, p_3) + \\ + F^\alpha(M_s, p_1^0, p_2^0, p_3^0) \quad (13)$$

приведёт и к изменению мартенситной точки на величину

$$\delta M_s = \frac{\delta \Delta F^{\gamma \rightarrow \alpha}}{\Delta S^{\gamma \rightarrow \alpha}(M_s)}, \quad (14)$$

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

Результаты расчёта влияния температуры и длительности промежуточной изотермической выдержки на положение мартенситной точки приведены на рис. 3. Видно, что в результате упорядочения мартенситная точка сплавов снижается (происходит стабилизация аустенита). Это снижение происходит в два этапа, первый из которых

обусловлен диффузией углерода, а второй - гораздо более медленной диффузией в подсистеме замещения. Величина смещения M_s достигает нескольких десятков градусов. Однако в случае выдержки при температурах выше 573 К основное изменение свободных энергий фаз происходит менее чем за 1 с, то есть фактически ещё во время охлаждения. Поэтому реально можно будет наблюдать лишь эффект стабилизации, связанный с диффузией железа и марганца, величина которого не превышает 10...20 К. С другой стороны, уже при 373 К диффузия углерода в аустените замедляется настолько, что для достижения заметного смещения M_s требуются времена более 10^5 с, то есть на практике эффект стабилизации также будет ненаблюдаем. Поэтому влияние углерода на стабилизацию аустенита должно отчётливо проявляться лишь в области температур выдержки от 373 до 573 К.

Работа поддержана грантами РФФИ 07-03-96021, НШ-643.2008.3 и Минобрнауки № НК-102П.

Литература

1. Ближнее упорядочение атомов и мартенситное превращение в сталях, легированных хромом / Д.А. Мирзаев, К.Ю. Окишев, А. С Созыкина, А.А. Мирзоев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». - 2008. - Вып. 11.-№24.- С 32-38.
2. 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.
3. Bern, R. *Thermodynamics of the Fe-Mn-C System from Solid State EMF Measurements* / RBenz // *Met. Trans.* - 1974. - V. 5. -№ 10.-P. 2217-2224.
4. Мирзаев, Д.А. Термодинамика мартенситного превращения в сплавах Fe-C / Д.А. Мирзаев, В.М. Счастливцев, А.Г. Тайсетдинова // ФММ. - 1987. - Т. 63. - Вып. 5. - С. 943-950.
5. Мирзоев, А.А. Расчёт параметров стабильности ГЦК-растворов Fe—Cr с использованием результатов переопределённого моделирования / А.А. Мирзоев, М.М. Ялалов, Д.А. Мирзаев // ФММ. - 2007. - Т. 103, № 1. - С. 86-90.
6. Mn—C interaction in Fe—C—Mn steels: study by thermoelectric power and internal friction / V. Massardier, E. Le Patezour, M. Soler, J. Merlin // *Met. and Mat. Trans. A.* - 2005. - V. 36A, № 7. - P. 1745-1755.
7. Oda, K. *Local interactions in carbon-carbon and carbon-M (M: Al, Mn, Ni) atomic pairs in FCC γ -iron* / K. Oda, H. Fujimura, H. Ino // *J. Phys.: Cond. Matter.* - 1994. - V.6, №3.- P. 679-692.
8. Нохара, К. Самодиффузия и взаимная диффузия в γ -твёрдом растворе системы Fe—Mn / К. Нохара, К. Хирано // Нихон киндзоку гаккайси. — 1973. - Т 37, № 1. - С. 51-61.
9. Блантер, М.Е. Фазовые превращения при термической обработке стали / М.Е. Блантер. - М; Metallurgizdat, 1962. -272 с.
10. 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.

Поступила в редакцию 31 августа 2009 г.