

5158

ЧЕЛЯБИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

БАЕВ Алексей Игоревич

ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛИЗАЦИИ АУСТЕНИТА И БЕЖИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ  
В УГЛЕРОДИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ С ПРИМЕНЕНИЕМ  
ТЕРМОДИНАМИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ.

Специальность 05.16.01. - "Металловедение и термическая  
обработка металлов"

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Челябинск - 1992

Работа выполнена в Челябинском государственном техническом университете.

Научный руководитель - доктор физико-математических наук  
профессор Д.А. Мирзаев.

Официальные оппоненты: доктор технических наук  
профессор Фарбер В.М.

кандидат технических наук  
доцент Пейсахов Ю.Б.

Ведущее предприятие - Научно-исследовательский институт  
металлургии.

Защита состоится " 6 " мая 1992 г., в 14 00, на  
заседании специализированного совета Д - 053.13.04 по присуждению  
ученой степени кандидата технических наук в Челябинском государ-  
ственном техническом университете по адресу: 454080, г. Челябинск,  
проспект им. В.И. Ленина, 76.

Автореферат разослан " 25 " марта 1992 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета  
доктор физ.-мат. наук



Д.А. Мирзаев

Актуальность работы. В практике термической обработки широкое распространение приобрели ступенчатая и изотермическая закалка - операции, которые резко позволяют уменьшить уровень остаточных напряжений и повысить прочность закаленных изделий. В основе изотермической закалки лежит промежуточное (бейнитное) превращение; в случае ступенчатой закалки, заключающейся в выдержке над  $M_H$ , и последующем охлаждении, может происходить стабилизация аустенита. Объяснение и управление этими видами термообработки требует развития теорий бейнитного превращения и стабилизации аустенита, которые в настоящее время разработаны явно недостаточно.

В случае ступенчатой закалки в ходе изотермической выдержки выше мартенситной точки возможно протекание процессов термической стабилизации аустенита, влияющих впоследствии на параметры мартенситного превращения и, следовательно на свойства после закалки. С термодинамической точки зрения, снижение  $M_H$  можно объяснить изменением относительной стабильности  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фаз, а также термодинамического стимула превращения. На величину последнего могут влиять: образование атмосфер Коттрелла на дислокациях, релаксация упругих напряжений, выделения дисперсных фаз, уничтожение предмартенситных зародышей и т.д. Одним из важных факторов, изменяющих свободные энергии аустенита и мартенсита, является ближнее упорядочение. Однако до настоящего времени вопрос о количественной, и даже качественной связи процессов ближнего упорядочения с термической стабилизацией рассмотрен не был. К изделиям, для которых часто применяют изотермическую и ступенчатую закалку, относятся и штампы, изготавливаемые из сталей, легированных сильными карбидообразующими элементами. Вязкость и прочность штампов в значительной мере зависит от количества остаточного аустенита, а последнее определяется в том числе и процессами стабилизации при ступенчатой закалке. Экспериментальное и теоретическое изучение стабилизации аустенита открывает возможность сознательного управления количеством остаточного аустенита и  $M_H$ , а в конечном счете - и свойствами сталей.

Рассматриваемые в работе проблемы бейнитного превращения актуальны в теоретическом отношении, поскольку до сих пор не получил всестороннего объяснения давно установленный факт образования верхнего и нижнего бейнита, несколько различающихся по структуре

и глазным образом - по форме и местам выделений карбидной фазы. Несомненно, что особенности этих структур определяются различными условиями роста кристаллов и перераспределения углерода между  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазами в рамках единого механизма - диффузионно-контролируемого сдвига при неравновесных граничных концентрациях.

**Цель и задачи работы.** Конкретно в работе поставлены следующие задачи.

1. Разработка теории стабилизации аустенита бинарных сплавов замещения, углеродистых и легированных сталей, учитывающей ближнее упорядочение атомов при выдержке над  $M_n$ .

2. Экспериментальное исследование процессов стабилизации аустенита, в том числе и с целью проверки выводов теории.

3. Разработка теории бейнитного превращения, отражающей структурную и морфологическую близость кристаллов мартенсита и нижнего бейнита, и поэтому предполагающей единое термодинамическое условие начала роста.

4. Расчеты изотермических диаграмм превращения аустенита в промежуточной области на базе теоретического анализа скорости роста кристаллов бейнита и сопоставление их с опытными диаграммами для проверки правильности теоретических моделей.

**Научная новизна.** 1. В рамках квазихимического приближения теории бинарных твердых растворов замещения и тройных растворов замещения - внедрения в аустените развита новая термодинамическая модель, которая позволяет связать термическую стабилизацию аустенита с ближним упорядочением атомов легирующего элемента и углерода, протекающем при изотермической выдержке выше  $M_n$ . Выводы новой теории для двойных (Fe-Ni) и тройных (Fe-Cr-C) сплавов подтверждаются экспериментальными результатами. Теоретически исследовано влияние режима охлаждения на мартенситную точку сталей, легированных различными элементами.

2. Предложена новая термодинамическая модель бейнитного превращения в сталях, предполагающая, что механизмом роста  $\alpha$ -фазы является диффузионно контролируемый сдвиг при неравновесных приграничных концентрациях углерода, определяющих термодинамическую силу (стимул), действующую на межфазную  $\alpha/\gamma$  границу. Предполагается что при росте кристаллов нижнего бейнита на границу действует термодинамическая сила, такая же, как и при бездиффузионном мар-

тенситном превращении. Формирование верхнего бейнита, рассматривается в рамках модели параравновесия с учетом энергии искажений.

3. Предложена теория расчета изотермических диаграмм распада переохлажденного аустенита по бейнитной ступени, удовлетворительно согласующаяся с экспериментом.

**Практическая значимость.** Сделаны оценки степени стабилизации аустенита для различных режимов охлаждения и изотермической выдержки, которые могут использоваться при ступенчатой закалке разнообразных легированных сталей. Оптимизированы режимы термообработки штампов из стали X12M, позволившие повысить стойкость инструмента в 3-4 раза. Предложенная технология внедрена на Екатеринбургском заводе ОИМ с годовым экономическим эффектом 45000 рублей. Разработанные автором в ходе выполнения диссертационной работы программные средства, позволяющие: моделировать процессы ступенчатой закалки, определять фазовый состав и твердость закаленной стали по ее составу и температуре аустенитизации, строить диаграммы изотермического распада аустенита по бейнитной ступени, внедрены в ЦЛ ЧМК и приняты к внедрению на моторном заводе ПО "ЧТЗ им. В.И.Ленина" с ожидаемым годовым экономическим эффектом в 35000 рублей.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались на XI международной студенческой конференции по металлургии (Львов, 1985); V всесоюзном совещании "Диаграммы состояния металлических систем (Москва, 1989); Республиканской конференции "Физико-химические основы производства металлических сплавов" (Алматы, 1990); VII Международной конференции по термообработке металлов (Москва, 1990); Всесоюзной научно-технической конференции молодых ученых "Создание и освоение экологически чистых ресурсосберегающих технологий в черной металлургии" (Донецк, 1991); Всесоюзной конференции по мартенситным превращениям в твердом теле (Косов, 1991); ежегодных научно-технических конференциях Челябинского политехнического института имени Ленинского комсомола (1987...1990).

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 15 работ.

**Объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов, списка использованных источников. Работа содержит

110 страниц машинописного текста, 74 рисунка, 11 таблиц, список использованных источников из 180 наименований, 11 страниц приложений. Общий объем диссертации 195 страниц.

## 1. Материал и методика исследования.

Исследования термической стабилизации проводились на образцах, изготовленных из прутков диаметром 10 мм промышленных марок сталей X12M, 30X13 и 40X13.

Магнитометрические исследования осуществлялись на магнитометре Д.С.Штейнберга с целью определения влияния времени изотермической выдержки при различных температурах выше  $M_n$  на положение мартенситной точки исследуемых сталей.

Микроструктурные исследования проведены с помощью микроскопа "НЕОФОТ-2". Рентгенографическое определение количества остаточного аустенита проводилось по общепринятой методике количественного фазового анализа на дифрактометре УРС-50ИМ.

Все математические расчеты осуществлялись на персональной ЭЕМ IBM PC/AT-286. Программы арифметических расчетов написаны на языке программирования "FORTRAN-IV". Графическая обработка результатов расчета реализована на компиляторе "TURBO-BASIC"

## 2. Роль ближнего упорядочения в термической стабилизации аустенита

### 2.1. Термодинамическая модель.

Для характеристики ближнего порядка в тройных ПЦК растворах Fe-X-C, где через X обозначен элемент, образующий с железом раствор замещения, введены параметры порядка в расположении ближайших пар атомов:

$$P_1 = N_{\text{Fe-X}} / N_1 \theta_{\text{Fe}} Z_1; \quad (1a)$$

$$P_2 = N_{\text{C-O}} / N_2 \theta_{\text{C}} Z_2; \quad (1б)$$

$$P_3 = N_{\text{Fe-C}} / N_3 \theta_{\text{Fe}} Z_3; \quad (1в)$$

где  $N_{\text{Fe-X}}$  - число пар железо-легирующий элемент замещения;  $N_1$  -

число позиций подрешетки замещения;  $\theta_{Fe} = N_{Fe} / N_1$  - доля атомов, в  $N_{Fe}$  - число атомов железа в подрешетке замещения;  $Z_1$  - координационное число этой подрешетки;  $N_{C-O}$  - число пар углерод-свободная пора;  $N_2$  - число всех (занятых и свободных) пор;  $\theta_C = N_C / N_2$  - степень заполнения пор;  $Z_2$  - координационное число подрешетки внедрения;  $N_{Fe-C}$  - число пар железо-углерод;  $Z_3$  - число ближайших пор около атома подрешетки замещения.

Параметр  $P_1$  характеризует ближний порядок Fe - X в подрешетке замещения,  $P_2$  - углерод - свободная пора в подрешетке внедрения, а  $P_3$  отражает корреляцию в расположении атомов углерода и легирующего элемента X.

В рамках квазихимического приближения теории твердых растворов получены выражения для температурной и концентрационной зависимости параметров порядка в равновесном состоянии (Кожеуров В.А., 1965; Мак-Леннон Р.Б., 1971; Штремель М.А., 1978):

$$P_1^0 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\theta_{Fe}(1 - \theta_{Fe})h_1}}{2\theta_{Fe}h_1} ; \quad (2)$$

$$P_2^0 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\theta_C(1 - \theta_C)h_2}}{2\theta_C h_2} ; \quad (3)$$

$$P_3^0 = \frac{-[h_2(1 - \theta_{Fe} - \theta_C) + 1] + \sqrt{[h_2(1 - \theta_{Fe} - \theta_C) + 1]^2 + 4\theta_{Fe}\theta_C h_3}}{2\theta_{Fe}h_3} , \quad (4)$$

где  $h_1 = \exp(-\varepsilon_1/RT) - 1$ ;  $\varepsilon_1 = \varepsilon_{Fe-Fe} + \varepsilon_{X-X} - 2\varepsilon_{Fe-X}$  - энергия упорядочения бинарного раствора замещения;  $h_2 = \exp(-\varepsilon_2/RT) - 1$ ;  $\varepsilon_2$  - энергия связи углерод-углерод;  $h_3 = \exp(-\varepsilon_3/RT) - 1$ ;  $\varepsilon_3 = \varepsilon_{X-C} - \varepsilon_{Fe-C}$  энергия упорядочения примеси внедрения; R - универсальная газовая постоянная; T - температура, K.

Рассмотрим случай, когда образец охлаждается бесконечно быстро от температуры  $T_A$ , расположенной в аустенитной области до температуры  $T_B$  немного выше  $M_H$ , выдерживается при температуре  $T_B$ , а затем производится измерение  $M_H$ . Параметры порядка  $P_i^0$  ( $i=1,2,3$ ), принявшие равновесные значения при аустенитизации не

могут измениться при мгновенном охлаждении образца. В дальнейшем в ходе изотермической выдержки будет происходить изменение этих параметров до равновесных при этой температуре значений  $P_1^R$ . Развитие ближнего порядка сопровождается уменьшением свободной энергии  $\gamma$ -фазы. За время выдержки  $\tau$  это изменение составит

$$\Delta F^\gamma(\tau) = F^\gamma(T, P_1(\tau)) - F^\gamma(T, P_1^A), \quad (5)$$

Можно показать что в расчете на 1 моль сплава:

$$\Delta F(\tau) = - \left[ \frac{Z_1 \theta_{Fe} \epsilon_1}{2(1+\theta_c)} (P_1^A - P_1(\tau)) + \frac{Z_2 \theta_c \epsilon_2}{2(1+\theta_c)} (P_2^A - P_2(\tau)) - \frac{Z_3 \theta_{Fe} \epsilon_3}{1+\theta_c} (P_3^A - P_3(\tau)) \right] - RT_B \left[ L_1(P_1(\tau)) - L_1(P_1^A) + L_2(P_2(\tau)) - L_2(P_2^A) + L_3(P_3(\tau)) - L_3(P_3^A) \right], \quad (6)$$

где введены обозначения:

$$L_1(P_1) = \frac{Z_1(1-\theta_{Fe}-P_1\theta_{Fe})}{2(1+\theta_c)} \ln \left[ \frac{Z_1(1-\theta_{Fe}-P_1\theta_{Fe})}{2(1+\theta_c)} \right] + \frac{Z_1\theta_{Fe}P_1}{1+\theta_c} \ln \left[ \frac{Z_1\theta_{Fe}P_1}{1+\theta_c} \right] + \frac{Z_1\theta_{Fe}(1-P_1)}{2(\theta_c+1)} \ln \left[ \frac{Z_1\theta_{Fe}(1-P_1)}{2(\theta_c+1)} \right]; \quad (6a)$$

$$L_2(P_2) = \frac{Z_2(1-\theta_c-P_2\theta_c)}{2(1+\theta_c)} \ln \left[ \frac{Z_2(1-\theta_c-P_2\theta_c)}{2(1+\theta_c)} \right] + \frac{Z_2\theta_c P_2}{1+\theta_c} \ln \left[ \frac{Z_2\theta_c P_2}{1+\theta_c} \right] + \frac{Z_2\theta_c(1-P_2)}{2(\theta_c+1)} \ln \left[ \frac{Z_2\theta_c(1-P_2)}{2(\theta_c+1)} \right]; \quad (6б)$$

$$L_3(P_3) = \frac{Z_3(1-\theta_{Fe}-\theta_c+P_3\theta_{Fe})}{1+\theta_c} \ln \left[ \frac{Z_3(1-\theta_{Fe}-\theta_c+P_3\theta_{Fe})}{1+\theta_c} \right] + \frac{Z_3\theta_{Fe}P_3}{1+\theta_c} \ln \left[ \frac{Z_3\theta_{Fe}P_3}{1+\theta_c} \right] + \frac{Z_3\theta_{Fe}(1-P_3)}{\theta_c+1} \ln \left[ \frac{Z_3\theta_{Fe}(1-P_3)}{\theta_c+1} \right] + \frac{Z_3(\theta_c-P_3\theta_{Fe})}{\theta_c+1} \ln \left[ \frac{Z_3(\theta_c-P_3\theta_{Fe})}{\theta_c+1} \right]; \quad (6в)$$

Для описания кинетики ближнего упорядочения тройных сплавов



в работе использована теория М.А.Штремеля (1978 г).

$$P_i(\tau) = P_i^B + (P_i^A - P_i^B) \exp(-\tau_i / \tau_{O1}), \quad (7)$$

(i=1,2,3)

где  $P_i$  - текущее значение параметра порядка в момент времени  $\tau$ ;

$\tau_{O1}$  - характерное время изотермического упорядочения.

Ввиду бездиффузионного, кооперативного механизма образования мартенсита он наследует ближний порядок, существовавший в аустените к моменту начала  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращения в первой координационной сфере. Соответственно изменение ближнего порядка в  $\gamma$ -фазе оказывает влияние на величину свободной энергии  $\alpha$ -фазы. Однако, ввиду того, что в  $\alpha$ -фазе энергетические параметры межатомного взаимодействия отличаются от таковых для ПЦК-раствора, то изменения свободных энергий  $\Delta F^\gamma$  и  $\Delta F^\alpha$  у  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фаз могут отличаться не только по величине, но и знаком, и это обстоятельство должно приводить к смещению мартенситной точки, равному

$$\Delta M_H = -(\Delta F^\gamma - \Delta F^\alpha) / \Delta S^{\gamma+\alpha} \quad (8)$$

где  $\Delta S^{\gamma+\alpha} = 10.4$  Дж/моль·К - разность молярных энтропий  $\gamma$ -фазы и мартенсита. В формуле (8) изменения свободной энергии  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фаз, вследствие ближнего упорядочения -  $\Delta F^\gamma$  и  $\Delta F^\alpha$  определены по отношению к состоянию, получаемому при бесконечно быстром охлаждении без выдержки.

Предложенная модель была использована для объяснения термической стабилизации аустенита при выдержке выше  $M_H$ , которая может наблюдаться на практике при ступенчатой закалке.

## 2.2. Роль процессов ближнего упорядочения в стабилизации аустенита железо-никелевых сплавов.

Большинство экспериментальных работ по изучению термической стабилизации аустенита, мартенситного превращения выполнено на сплавах системы Fe-Ni, в которой мартенситное превращение наблюдается для широкой области состава - от 10 до 34% Ni. соответственно мартенситная точка располагается от 800 до 0 К, а  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращение не осложнено появлением каких-либо дополнительных фаз, например  $Fe_3C$  у сталей.

Имеются обширные литературные данные, свидетельствующие об изменении параметров ближнего порядка в сплавах Fe-Ni-C в ходе изотермических выдержек выше  $M_n$ . И все же вопрос о том, упорядочение каких элементов - замещения или внедрения вызывает термическую стабилизацию аустенита до настоящего времени рассмотрен не был. В рамках разработанной термодинамической модели были проведены расчеты зависимости  $\Delta M_n$ -эффекта, от режима ступенчатого охлаждения при закалке для сплава Fe-30% Ni.

В целях оценки соответствия предлагаемых расчетов действительности было проведено экспериментальное изучение влияния изотермических выдержек аустенита сплава Fe-30% Ni на положение  $M_n$ . Образцы этого сплава аустенизировались в течение 1 часа при  $1100^\circ\text{C}$ , затем закаливались в воду, после чего нагревались до исследуемой изотермы и после выдержек в 1, 3, 24 и 72 часа охлаждались в воде. Измерение  $M_n$  осуществлялось немедленно после охлаждения ( $M_n$  после закалки от  $1100^\circ\text{C}$  составила  $-36^\circ\text{C}$ .). Экспериментальные данные и результаты расчета сведены на рис.1. Наблюдается сравнительно неплохое согласие теории и эксперимента.

Представленные теоретические расчеты в сопоставлении с экспериментальными данными позволяют сделать вывод о важной роли процессов ближнего упорядочения атомов никеля и железа в термической стабилизации аустенита Fe-Ni сплавов. У тех безуглеродистых сплавов, для которых энергия взаимодействия атомов легирующего элемента с железом невелика и отрицательна, термическая стабилизация аустенита не может быть связана с изменением ближнего порядка.

### 2.3. Влияние процессов ближнего упорядочения на мартенситную точку тройных Fe-X-C сплавов.

Ввиду разной диффузионной подвижности атомов замещения и внедрения стабилизация аустенита в тройных системах железо-углерод-легирующий элемент замещения, связанная с изменением ближнего порядка, протекает в два этапа. Более быстрым оказывается перераспределение атомов внедрения. Температурные интервалы, в которых возможна экспериментальная регистрация  $\Delta M_n$ -эффектов, связанных с изменением ближнего порядка, также значительно различаются

Кинетика изменения  $M_H$  сплава Fe-30% Ni в ходе изотермической выдержки при 500°C.

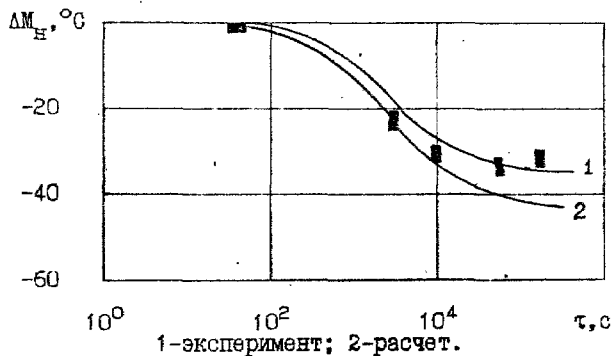


Рис. 1.

для подрешеток замещения и внедрения. Кроме того упорядочение атомов замещения дает существенные значения  $\Delta M_H$ -эффекта лишь для легирующих элементов, имеющих относительно высокую энергию взаимодействия с железом в  $\gamma$ -фазе. Для таких растворенных в железе элементов, как Cr, Mo, W, V и т.д. можно пренебречь влиянием процессов ближнего упорядочения на стабилизацию аустенита. Однако ввиду высокой энергии взаимодействия атомов этих элементов с углеродом оказывается, что изменение ближнего порядка в подрешетке внедрения дает существенно больший вклад.

В работе рассчитано воздействие ближнего упорядочения углерода на мартенситную точку сталей, легированных W, Cr, Mo, V, Al, Ni, Co, Mn. Для всех восьми систем теория предсказывает понижение мартенситной точки при выдержке выше  $M_H$ . Чем сильнее связь углерода и легирующего элемента замещения, тем больший по величине  $\Delta M_H$ -эффект.

В условиях охлаждения с конечной скоростью  $w$  в какой-то мере происходят процессы изменения ближнего порядка еще до выхода на изотерму, однако достигнутые по окончании охлаждения значения параметров порядка  $P_1^w$  все же будут отличаться от равновесных значений  $P_1^B$ , соответствующих температуре закалочной среды. Если принять за исходное значение положение мартенситной точки при беско-

нечно медленном охлаждении (когда процессы ближнего упорядочения завершаются полностью в течение охлаждения), то увеличение скорости, приводящее к подавлению диффузионных процессов ближнего упорядочения, должно приводить к повышению  $M_H$ . Расчеты изменения ближнего порядка в этом варианте были выполнены числовым интегрированием уравнений (7) после замены непрерывной кривой охлаждения  $T(\tau)$  на ступенчатую. Детали расчета даны в [3].

У сталей, легированных некарбидообразующими элементами, величина  $\Delta M_H$ -эффекта, связанного с перераспределением углерода невелика (не более 10 К при скорости  $10^5$  К/с), однако в сплавах, легированных Cr, Mo, V и W увеличение скорости от 0,1 К/с до  $10^3$  К/с (охлаждение в соленой воде) может вызвать повышение  $M_H$  на 30-50° в зависимости от состава стали. Подобные эффекты могут приводить к значительному изменению количества остаточного аустенита в закаленной стали, что несомненно нужно учитывать при назначении режима термообработки.

Полученные результаты были использованы для объяснения термической стабилизации аустенита при выдержке выше  $M_H$ , которая может наблюдаться на практике при ступенчатой закалке. Если прятать за исходное значение мартенситную точку, соответствующую только охлаждению из аустенитной области до изотермы, но с конечной скоростью, то при изотермической выдержке должны протекать процессы ближнего упорядочения, которые, будут приводить к смещению  $M_H$ , но лишь в той мере, в которой процесс упорядочения не был завершен непосредственно в ходе охлаждения. Чем выше скорость охлаждения, тем в большей степени задерживаются процессы ближнего упорядочения за период охлаждения и тем значительней они будут протекать во время изотермической выдержки выше  $M_H$ , что вызовет ее интенсивное смещение. В частности, максимальные  $\Delta M_H$ -эффекты в легированных Cr, Mo, W и V сталях при использовании режимов, доступных в практике термообработки составляют по нашим оценкам: 30, 60, 70 и 80 °C соответственно, что нужно учитывать при назначении режима термообработки.

Проведенное в работе экспериментальное исследование влияния стабилизирующих выдержек переохлажденного аустенита сталей 30X13, 40X13 и X12M показало, что явление термической стабилизации в этих сталях действительно имеет место. Однако, на стабилизацию

оказывает влияние выделение карбидов и распад аустенита на бейнит. Но для тех температурно-временных интервалов, где эти процессы не получали развитие, наблюдалось неплохое согласие теории и эксперимента, то-есть проявление механизма ближнего упорядочения. Следует только отметить, что предлагаемый в работе механизм термической стабилизации экспериментально наблюдаем в интервале температур 150-700°C. Выше 700°C перераспределение примесей протекает за время менее  $10^{-2}$  с и его экспериментально зарегистрировать невозможно. Ниже 150°C диффузия углерода в аустените, а тем более легирующих элементов замещения проходит настолько медленно, что для завершения процессов требуются месяцы и даже годы. Введение в сталь некарбидообразующих легирующих элементов слабо влияет на термическую стабилизацию аустенита, связанную с изменением ближнего порядка внедрение-замещение. Однако изменение в расположении атомов железо-легирующий элемент замещения может оказывать существенное воздействие на положение мартенситной точки после стабилизирующих выдержек, особенно в сталях, легированных никелем.

Предложенный механизм стабилизации в некоторых случаях является основным, и тогда наблюдается удивительно хорошее согласие между теоретическими расчетами и экспериментальными результатами, как, например, для сплава Fe-30%Ni при температурах 400-800 °C или сталей 30X13 и 40X13 в температурном интервале 200-300 °C.

### 3. Термодинамические проблемы бейнитного превращения.

#### 3.1. Термодинамическая модель.

На основе работ Кана, Ройтбурда, Хиллберта о природе высокотемпературных сдвиговых превращений, а также литературных данных о структуре бейнитных кристаллов, в работе высказана гипотеза о том, что рост кристаллов верхнего и нижнего бейнита различается модой движения междофазных границ и, соответственно - междофазных дислокаций: неконсервативное скольжение (переползание) по механизму миграции уступов для верхнего бейнита и консервативное скольжение сетки дислокаций для нижнего бейнита. Иначе говоря, характер движения междофазных дислокаций для нижнего бейнита принят таким-же,

как и для мартенсита. Бездиффузионное мартенситное превращение начинается при такой температуре  $M_H$ , когда движущая сила  $P = \Delta G^\gamma - \alpha$  достигает определенного критического уровня  $\Delta G_S$ . Такой же стартовый уровень термодинамической силы принят и для роста кристаллов нижнего бейнита. Но так как температурная область образования бейнита расположена над  $M_H$ , то для достижения требуемого стимула необходим перепад концентраций углерода между  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фазами, тем больший, чем выше над  $M_H$  расположена рассматриваемая температура распада  $\gamma$ -фазы. Величина термодинамической силы на границу при неравновесных приграничных концентрациях равна \*):

$$f = \frac{P}{V_M} = \frac{1}{V_M} \left[ G^\gamma(x_c^\gamma) - G^\alpha(x_c^\alpha) - (x_c^\gamma - x_c^\alpha) \frac{\partial G^\gamma}{\partial x_c^\gamma} \right], \quad (9)$$

где  $V_M$  - молярный объем.

Проведя необходимое в (9) дифференцирование и учтя то обстоятельство, что атомы углерода в мартенсите находятся в упорядоченном состоянии ( $\Delta G_{упор}$ ), получим выражение для силы на межфазную границу.

$$P = fV_M = (G_{Fe}^\gamma - G_{Fe}^\alpha)(1 - x_c^\alpha) + (33,8T - 68110)x_c^\alpha + RTx_c^\alpha \ln \frac{(3 - 4x_c^\alpha)x_c^\gamma}{3(1 - 6x_c^\gamma)x_c^\alpha} + \\ + RT(1 - x_c^\alpha) \ln \left\{ \left[ \frac{3(1 - x_c^\alpha)}{3 - 4x_c^\alpha} \right]^3 \left[ \frac{(1 - 6x_c^\gamma)}{1 - x_c^\gamma} \right]^{1/5} \right\} + \Delta G_{упор} \quad (10)$$

Эту величину мы будем рассматривать как работу, необходимую для перемещения межфазной границы, то есть затраты энергии на создание упругих полей, образование дислокаций и микродвойников в аустените и мартенсите и прохождение границы через приграничные участки аустенита с высокой плотностью дислокаций.

Как показывают электронномикроскопические исследования, кристаллы нижнего бейнита и мартенсита весьма похожи в морфологичес-

\* )  $f$  - термодинамическая сила, действующая на единицу площади межфазной границы. Поскольку при перемещении на расстояние  $dn$  любого участка границы  $ds$  по нормали совершается работа  $f ds dn = f dV$ , то величина  $P = f \cdot V_M$  имеет смысл работы изотермического образования 1 моля  $\alpha$ -фазы.

ком отношении. Близки и плотности дислокаций в этих структурах. Поэтому термодинамический стимул, оцененный для мартенсита в 1350 Дж/моль, можно принять и в качестве стартовой термодинамической силы, необходимой для роста кристаллов бейнита.

Расчеты показали, что такой термодинамический стимул (1350 Дж/моль) может быть достигнут для различных пар  $x_C^{\gamma}$  и  $x_C^{\alpha}$  ( $x_C^{\alpha} < x_C^{\beta} < x_C^{\gamma}$ ). Для того, чтобы сделать выбор однозначным, был использован принцип максимальной скорости роста: для всевозможных пар  $x_C^{\gamma}$  и  $x_C^{\alpha}$  были вычислены скорости  $V$  при данной температуре и выбраны в качестве граничных те концентрации, при которых  $V$  максимальна.

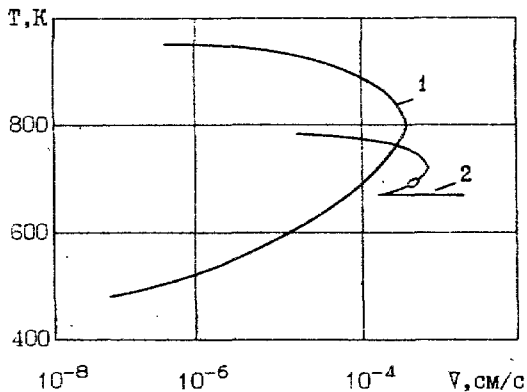
После определения граничных концентраций углерода были рассчитаны с использованием теории Хиллерта-Триведи температурные зависимости скорости роста нижнего бейнита для углеродистых сталей (рис.2-3 кривые 1). Они имеют верхнюю и нижнюю границы. В качестве первой выступает мартенситная точка чистого железа 813 К. Нижней границей является мартенситная точка рассматриваемой стали, при этой температуре расчет дает значение  $V \rightarrow \infty$ . Максимум скорости роста расположен в промежутке между ними.

На рис.2-3 кроме расчетных кривых нанесены экспериментальные данные скорости роста бейнитного феррита. Как видно, согласие теории и эксперимента вполне удовлетворительное. В случае сталей, для которых отсутствуют экспериментальные данные о скорости роста кристаллов  $\alpha$ -фазы, адекватность расчетных данных можно оценить основываясь на диаграммах изотермического распада аустенита (см.ниже). Отметим, что для всех исследуемых сталей, совпадение расчета с данными диаграмм практически полное.

Предложенная теория роста кристаллов нижнего бейнитного феррита может объяснить и некоторые структурные особенности, например, выделение карбидов внутри  $\alpha$ -кристаллов, что свидетельствует о пересыщении по углероду, как это следует из термодинамических расчетов.

Для оценки скорости роста кристаллов верхнего бейнита также была использована теория Хиллерта-Триведи, но в рамках допущения о локальном равновесии углерода. Трение на межфазной  $\alpha/\gamma$  границе существует и при росте верхнего бейнита, хотя и в меньшей степени, чем для мартенсита. Пусть через  $E$  обозначены затраты энергии

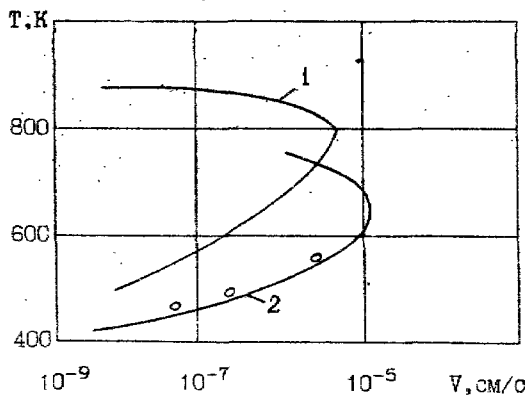
Температурные зависимости скорости роста бейнита для углеродистой стали, содержащей 0.5 %С.



1-нижний бейнит; 2-верхний бейнит; о - экспериментальные данные.

Рис.2.

Температурные зависимости скорости роста бейнита для углеродистой стали, содержащей 1.43 %С.



1-нижний бейнит; 2-верхний бейнит; о - экспериментальные данные.

Рис.3.



при передвижении уступов на межфазной границе, тогда необходимым для роста термодинамический стимул  $P=E$ . Соответственно этим условиям выражения связи химических потенциалов углерода и железа в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазах имеют вид:

$$\begin{cases} \mu_C^\gamma(x_C^\gamma) = \mu_C^\alpha(x_C^\alpha) \\ \mu_{Fe}^\gamma(x_C^\gamma) = \mu_{Fe}^\alpha(x_C^\alpha) + E \end{cases} \quad (11)$$

Решение этой системы уравнений определяет приграничные концентрации  $x_C^\gamma$  и  $x_C^\alpha$ . Учет энергии трения (торможения)  $E$ , оцененной нами в 400 Дж/моль, эквивалентен согласно уравнений (11) как-бы снижению температуры равновесия  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фаз чистого железа с 910 до 720°C<sup>\*</sup> и смещению граничных линий GS и GP двухфазной области на диаграмме Fe-C вниз и влево.

Результаты расчета скорости роста кристаллов верхнего бейнита также даны на рис.2-3 (кривые 2). Второй максимум скорости роста (для верхнего бейнита) расположен на 100-150 К выше первого (для нижнего бейнита).

В рамках предложенной модели в работе рассмотрено образование бейнитного феррита в хромистых сталях, модель расширена для тройной системы. Влияние легирующих элементов замещения на кинетику роста бейнитных кристаллов сводится к изменению коэффициента диффузии, граничных концентраций, энергии искажений  $E$  (верхний бейнит) и движущей силы  $P$  (нижний бейнит).

### 3.2. Расчеты кинетических диаграмм промежуточного распада аустенита.

Для расчета диаграмм использована высказанная Ройтбурдом и Любовым гипотеза о том, что длительность инкубационного периода превращения определяется периодом нестационарности зарождения, то есть тем временем, которое требуется развивающемуся зародышу, чтобы преодолеть интервал волизи барьера зарождения. По Любову, продолжительность периода нестационарности  $\tau_H$ :

\* При 720°C  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращение в высокочистом железе впервые реализуется по механизму кооперативного роста.

$$\tau_H = \frac{5.4}{\pi} \cdot \frac{kT\sigma_3}{\nu\gamma^4\Delta G^2} \cdot \exp(U/kT) \quad (12)$$

где:  $k$ -постоянная Больцмана;  $T$ -абсолютная температура;  $\sigma_3$ -поверхностное натяжение;  $\Delta G$ -изменение свободной энергии на единицу объема при образовании зародыша новой фазы;  $U$ -энергия активации;  $\nu$ -частота атомных перескоков;  $\gamma$ -атомный радиус

Если учесть, что скорость роста кристаллов новой фазы  $v$  в рамках теории Льюбона

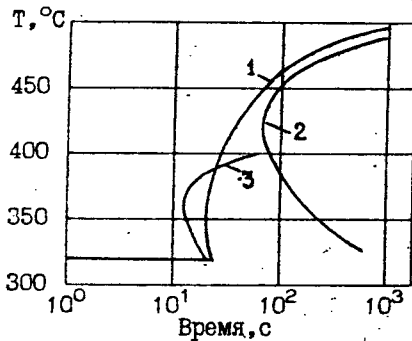
$$v = \frac{16\pi\gamma^4 e^{-U/kT} \cdot \nu}{9kT} \cdot \Delta G, \quad (13)$$

то легко показать, что

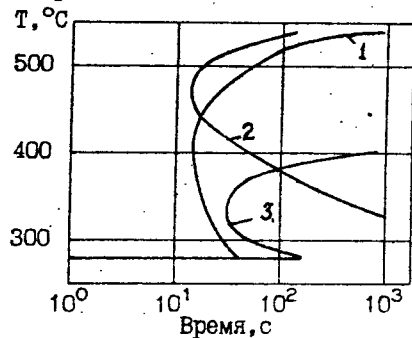
$$\tau_H = 4.8 \frac{\rho_{кр}}{\nu} \quad (14)$$

где  $\rho_{кр}$  - критический размер зародыша. Выражение (14) было использовано для расчета кривых начала бейнитного превращения в хромистых сталях. И в этом случае степень согласия расчетов с экспериментально построенными диаграммами изотермического распада переохлажденного аустенита достаточно высока.

Изотермические диаграммы распада переохлажденного аустенита по II ступени хромистых сталей.



а) 0.45 %С, 3.52%Cr.



б) 0.4%С, 1.91%Cr.

1-экспериментальные данные, 2, 3 - расчет.

Рис.4.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И ИТОГИ РАБОТЫ.

1. Предложен механизм стабилизации аустенита, учитывающий кинетику установления равновесного ближнего порядка в расположении атомов углерода, железа и легирующего элемента замещения. В рамках квазикимического приближения теории твердых растворов получены уравнения, описывающие изменения свободных энергий  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фаз, а также смещение мартенситной точки с энергиями взаимодействия компонентов в твердых растворах, временами релаксации процессов упорядочения в системах атомов, растворенных по типу замещения и внедрения и характеристиками режима охлаждения при закалке.

2. Времена установления равновесного порядка взаимодействующих пар атомов железо-легирующий элемент замещения, углерод-незанятое междоузлие и легирующий элемент-углерод существенно различаются. Они в первую очередь зависят от коэффициента диффузии соответствующей примеси. Поэтому различны и температурные области реального протекания того или иного вида упорядочения. Ближнее упорядочение в расположении атомов замещения доступно для экспериментального наблюдения в области температур 400-700 °С. Перераспределение углерода протекает более быстро. Ниже и температурный интервал экспериментальной регистрации этого процесса 150-350 °С.

3. Для бинарных растворов замещения на основе железа теория предсказывает, что эффект стабилизации, вызванный ближним упорядочением, должен проявляться только для тех сплавов, у которых одновременно велики энергии взаимодействия железо-легирующий элемент замещения в  $\gamma$ -фазе и разность энергий взаимодействия компонентов в  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фазах.

4. Для сплавов Fe-Ni теория предсказывает значительное влияние процессов ближнего упорядочения на мартенситную точку. Эксперименты по стабилизации, проведенные на сплаве Fe-30% Ni действительно выявили существенное (порядка 40 °С) смещение  $M_s$ , зависящее от температуры и длительности стабилизирующей выдержки. Расчеты зависимости эффекта стабилизации находятся в близком соответствии с экспериментальными результатами, и это обстоятельство свидетельствует в пользу предлагаемой модели.

5. Теория предсказывает, что в случае тройных сплавов железо-

легирующий элемент замещения - углерод, помимо стабилизации  $\gamma$ -фазы, связанной с упорядочением атомов легирующего элемента, аналогично бинарным сплавам, при более низких температурах существует иной механизм стабилизации, обусловленный преимущественным расположением атомов углерода вблизи атомов сильных карбидообразующих элементов (Cr, Mo, W, V и т.д.). Величина эффекта стабилизации определяется разностью энергий связи легирующий элемент - углерод в  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фазах и концентрацией растворенных элементов. При легировании сталей некарбидообразующими элементами вклад ближнего упорядочения атомов углерода в термическую стабилизацию невелик.

5. На процесс термической стабилизации аустенита хромистых сталей X12M, 30X13 и 40X13 при выдержке существенное влияние оказывают выделение карбидов и бейнитное превращение. Однако, в тех температурно-временных интервалах выдержки, где этого влияния удастся избежать, наблюдается хорошее согласие экспериментальных и рассчитанных по предлагаемой модели значений  $M_H$ , свидетельствующее о проявлении рассматриваемого механизма стабилизации, связанного с упорядочением атомов углерода.

7. Варьирование скорости охлаждения в пределах от  $10^{-2}$  до  $10^6$  К/С может приводить к смещению  $M_H$ , достигающего  $100^\circ\text{C}$  в зависимости от состава сплава. Выдержка образцов при изучаемой температуре может привести к стабилизации аустенита в тем большей степени, чем слабее прошло упорядочение в процессе охлаждения от температуры аустенитизации, вследствие чего  $\Delta M_H$ -эффекты при охлаждении и выдержке оказываются взаимосвязанными.

8. Выказаны предположения, основанные на многочисленных литературных данных, что формирование кристаллов верхнего и нижнего бейнита отличается между собой модой миграции межфазной границы или межфазных дислокаций. В случае верхнего бейнита - это перемещение дислокационных уступов при относительно невысоком движущем стимуле  $F$ , определяемом энергией упругих искажений. Для нижнего бейнита - консервативное скольжение межфазных дислокаций при высокой движущей силе  $F$ , равной термодинамическому стимулу мартенситного превращения.

9. Необходимый для движения межфазной  $\alpha/\gamma$  границы кристаллов нижнего бейнита стимул  $F$  может быть достигнут для различных пар

значений концентраций углерода с обеих сторон раздела  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фаз. Для того, чтобы сделать выбор однозначным был использован принцип максимальной скорости роста. Чем выше температура образования кристаллов нижнего бейнита отстоит от  $M_H$ , тем больший по величине перепад концентраций углерода на межфазной границе необходим для осуществления реакции.

10. Предложенная в данной работе модель роста кристаллов нижнего бейнита имеет по отношению к другим теориям следующие преимущества:

а) расчетные граничные концентрации углерода в  $\alpha$ -фазе оказываются существенно выше, чем в модели локального равновесия, что подтверждается многочисленными экспериментальными данными и может объяснить причину выделения карбидов внутри кристаллов нижнего бейнита;

б) для температур равных, или ниже  $M_H$ , теория предсказывает бездиффузионные условия роста с неограниченно высокой скоростью, тем самым при  $T \rightarrow M_H$  обеспечивается непрерывный переход от структуры нижнего бейнита к мартенситу, что также согласуется с экспериментальными данными.

11. Принятая модель роста верхнего бейнита основана на гипотезе о локальном равновесии углерода на межфазной  $\alpha/\gamma$  границе, но предполагает, что для начала роста движущая сила должна превосходить энергии упругой деформации и образования уступов на межфазной границе.

12. Теоретические расчеты предсказывают два температурных максимума скорости роста  $\alpha$ -кристаллов, соответствующих формированию верхнего и нижнего бейнита.

13. На основе теоретических работ Б.Я. Любова получена зависимость между инкубационным периодом распада аустенита в промежуточной области и скоростью роста кристаллов бейнита, которая использована в работе для расчета изотермических диаграмм начала распада аустенита по II ступени. На примере хромистых сталей показано, что широкая область образования бейнита на экспериментальных диаграммах складывается из двух ярко выраженных при расчетах смещенных по температуре S-образных линий начала образования верхнего и нижнего бейнита. Суммарная расчетная диаграмма близка к экспериментальным.

Основное содержание работы изложено в публикациях:

1. Мирзаев Д.А., Баев А.И., Счастливцев В.М. Анализ связанного с изменением ближнего порядка влияния скорости охлаждения на мартенситную точку //СММ. - 1988. - Т.66. - Вып.6. - С.1216-1218.

2. Баев А.И. О параравноесии в некоторых тройных системах на основе железа //Вопросы металловедения и термической обработки сплавов: Тематический сборник научных трудов. - Челябинск: ЧПИ, 1988. - С.42-49.

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

4. Баев А.И., Мирзаев Д.А., Счастливцев В.М. Прогнозирование мартенситного превращения и твердости штамповых сталей на основе расчетов диаграмм фазового равновесия  $\gamma+K$  //V Всесоюзное совещание "Диаграммы состояния металлических систем": Тез. докл. - М.:Наука, 1989. - С.59.

5. Мирзаев Д.А., Баев А.И., Счастливцев В.М. Роль ближнего упорядочения в стабилизации аустенита легированных сталей //СММ. - 1990. - Т.69. - Вып.2. - С.128-133.

6. Мирзаев Д.А., Баев А.И., Счастливцев В.М. Конструирование высокохромистых штамповых сталей с заданными свойствами и оптимизация режимов их термообработки на основе расчета диаграмм фазового равновесия  $\gamma+K$  //Физико-химические основы производства металлических сплавов: Тезисы докладов республиканской конференции. Алма-Ата, 12-14 июня 1990 г. - Алма-Ата: Наука, 1990. - С.167.

7. Мирзаев Д.А., Баев А.И., Счастливцев В.М. Процессы ближнего упорядочения в сплавах Fe-X-C и их возможное влияние на термическую стабилизацию аустенита //Физико-химические основы производства металлических сплавов: Тезисы докладов республиканской конференции. Алма-Ата, 12-14 июня 1990 г. - Алма-Ата: Наука, 1990. - С.168.

8. Мирзаев Д.А., Баев А.И., Счастливцев В.М. Природа глущеступенчатой зависимости температуры начала мартенситного превращения от скорости охлаждения в конструкционных сталях //СММ. - 1990. - Т.70. - Вып.3. - С.117-121.

9. Мирзаев Д.А., Баев А.И., Счастливцев В.М. К теории роста

- кристаллов бейнита //ФММ. - 1990. - Т.70. - Вып.6. - С.11-15.

10. The Connection of Martensitic and Bainitic Transformations in Carbon and Alloyed Steels / Shastlivtsev V.M., Mirzayev D.A., Baev A.I., Karzunov S.Ye., Yakovleva I.L. // Heat treatment and technology of surface coatings. New processes and application experience. Proceedings of the 7th international congress on heat treatment of Materials, 11-14 december, 1990, Moscow Vol 11. - P.150-157.

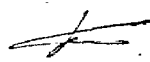
11. Связь мартенситного и бейнитного превращений в углеродистых и легированных сталях / Счастливцев В.М., Мирзаев Д.А., Баев А.И., Карзунов С.Е., Яковлева И.Л. // МИТОМ. - 1991. - Вып.7. - С.2-3.

12. Баев А.И., Мирзаев Д.А., Счастливцев Р.М. Влияние процессов ближнего упорядочения на мартенситную точку сплавов Fe-X-C // Тезисы докладов всесоюзной научно-технической конференции молодых ученых, инженеров и рабочих "Создание и освоение экологически чистых, ресурсосберегающих технологий в черной металлургии" (г. Донецк, 22-24 мая 1991 г.): Тез. докл. - Донецк, 1991. - С.90.

13. Баев А.И., Мирзаев Д.А., Счастливцев В.М. Машинное моделирование и оптимизация режимов термообработки высокохромистых штамповых сталей // Тезисы докладов всесоюзной научно-технической конференции молодых ученых, инженеров и рабочих "Создание и освоение экологически чистых, ресурсосберегающих технологий в черной металлургии" (г. Донецк, 22-24 мая 1991 г.): Тез. докл. - Донецк, 1991. - С.91.

14. Баев А.И., Мирзаев Д.А., Счастливцев В.М. Влияние процессов ближнего упорядочения на мартенситную точку легированных сталей // ФММ. - 1991. - Т.71. - Вып.6. - С.164-172.

15. Взаимосвязь мартенситного и бейнитного превращений в углеродистых и легированных сталях / Счастливцев В.М., Мирзаев Д.А., Баев А.И., Карзунов С.Е., Яковлева И.Л. // Всесоюзная конференция по мартенситным превращениям в твердом теле: Тез. докл. - Киев, 1991. - С.71.



Подписано к печати 18.03.92. Формат 60x90 1/16. Печ. л. 1,25.  
Уч.-изд. л. 1. Тираж 100 экз. Заказ 69/170.

УОИ ЧИТУ. 454080. Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76.